



**Fátima Isabel
Cordeiro Mirante**

**Distribuição por tamanhos do aerossol atmosférico
na Península Ibérica**

**Size fractionated atmospheric aerosol in the Iberian
Peninsula**



**Fátima Isabel
Cordeiro Mirante**

**Size fractionated atmospheric aerosol in the Iberian
Peninsula**

**Distribuição por tamanhos do aerossol atmosférico
na Península Ibérica**

Tese apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Doutor em Ciências e Engenharia do Ambiente, realizada sob a orientação científica da Doutora Célia Alves, Investigadora Auxiliar e co-orientação do Doutor Casimiro Pio Professor Catedrático do Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro.

Apoio financeiro da Ação Integrada
PT2009-0151 projeto CGL2011-27020
fundado pelo Ministério da Ciência e
Inovação Espanhola e Ação nº E-
130/10 fundada por CRUP.

Apoio financeiro da FCT e do FSE no
âmbito do II Quadro Comunitário de
Apoio através da Bolsa de
Doutoramento SFRH/BD/45473

Apoio financeiro do Projeto URBE,
PTDC/AAC-AMB/117956/2010

Aos meus Pais.

o júri

presidente

Doutor Aníbal Manuel de Oliveira Duarte
Professor Catedrático da Universidade de Aveiro

vogais

Doutor Casimiro Adrião Pio
Professor Catedrático da Universidade de Aveiro (Co-orientador)

Doutora Maria Filomena Gomes Ferreira Crujo Camões
Professora Associada com Agregação da Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa

Doutora Teresa Filomena Vieira Nunes
Professora Associada da Universidade de Aveiro

Doutor Pedro Salvador Martinez
Investigador no Centro de Investigaciones Energéticas Medioambientales y Tecnológicas (CIEMAT), Espanha

Doutora Susana Marta Almeida
Investigadora Auxiliar no Instituto Superior Técnico da Universidade Técnica de Lisboa

Doutora Célia dos Anjos Alves
Investigadora Auxiliar do Centro de Estudos do Ambiente e do Mar (CESAM) da Universidade de Aveiro (Orientadora)

agradecimentos

Não queria deixar de agradecer a todos aqueles que de alguma forma apoiaram, incentivaram e colaboraram na realização deste trabalho.

Antes de mais, aos meus orientadores, Doutora Célia Alves e ao Professor Doutor Casimiro Pio, pela dedicação e orientação do trabalho. Também pelo apoio e compreensão manifestado durante o longo trabalho subjacente à presente dissertação. Sinto-me honrada e agradecida pelas oportunidades que me foram concedidas de conciliar a bolsa com outros projetos.

Um agradecimento especial à Doutora Teresa Nunes, pois jamais esquecerei, a sua imediata disponibilidade para me acompanhar a Madrid, onde me ajudou a montar os equipamentos de amostragem, assim como o auxílio durante as análises de carbono. Um muito obrigado, não só pela amizade, mas também pelo interesse e apoio manifestados.

Ao Projeto PAHLIS que me disponibilizaram as suas amostras para análise de carbono e permitiram utilização dos dados neste trabalho. Também ao Projeto URBE ao qual estive dedicada nos últimos meses de bolsa.

À Doutora Begoña Artiñano e ao CIEMAT pela colaboração e pelo caloroso acolhimento durante as minhas estadias em Madrid.

Aos colegas e ex-colegas do grupo de Investigação da Qualidade do Ar com os quais partilhei estes 5 anos e que de alguma forma contribuíram e facilitaram o presente trabalho, quer através da partilha de experiências, quer de conhecimentos, ou simplesmente pelo incentivo e apoio manifestados. De uma maneira mais especial às Anas (Calvo, Vicente, Cristina e Patrícia), Cátia, Priscila, Margarita, Diana, Elizabete, Alexandre, Nuno e ao Márcio.

Aos colegas e amigos do CIEMAT, em especial do Edifício 23, Beatriz, Esther, Lourdes, Arantxa, Manolo, Juan Carlos, José Manuel, Alberto, José Luís, Alfonso, Mariano, Curro, Paco e ao Pedro que me receberam muito bem e com os quais passei bons momentos. Tenho que destacar o apoio da Arantxa durante as duas campanhas, pois a sua ajuda foi imprescindível na mudança diária dos filtros. Também aos companheiros do Departamento de Química, Rosa, Susana, Maria Luísa, Edurne, Ana e ao Óscar que me ajudaram na análise dos compostos orgânicos e à Marta pela análise de metais. De um ponto de vista mais pessoal, ao Pedro Salvador que sempre me deu ânimo e força. Conteí inúmeras vezes com a sua experiência e com os seus conhecimentos. Também à sua família (Maria e Inês) que tantas vezes me acolheram em sua casa e por todos os momentos que passámos juntos.

Agradeço também a todos os meus amigos, que de maneiras diferentes estiveram presentes ao longo dos últimos anos e contribuíram com ideias, incentivos e bons momentos. Em particular, à Sandra, à Salete ao Luís e ao Rui.

A toda a minha família, em especial aos meus pais e aos meus irmãos por todo o apoio.

No decorrer desta etapa fui Mãe, um momento muito importante e feliz da minha vida. Dividir a maternidade com o trabalho foi possível graças ao Hugo Teixeira, a quem agradeço pela inesgotável paciência, carinho e força tão reconfortantes em todos os momentos.

A todos muito obrigada!!!

palavras-chave

Aerossol urbano, túnel rodoviário, granulometria das partículas, carbono orgânico, carbono elementar, compostos orgânicos, iões inorgânicos solúveis em água.

resumo

Um dos principais fatores que afetam negativamente a qualidade do ambiente em muitas cidades em todo o mundo é o material particulado (PM). A sua presença na atmosfera pode ter impactos negativos na saúde humana, clima, património edificado e ecossistemas. Muitos dos estudos realizados em áreas urbanas focam apenas as frações respiráveis (PM₁₀ e PM_{2,5}). No entanto, os processos de formação, a identificação das fontes emissoras e os efeitos dependem muito da distribuição granulométrica das partículas. A atenção tem recaído na análise de hidrocarbonetos poliaromáticos (PAHs), devida à sua carcinogenicidade e a informação disponível sobre outros compostos é escassa. O presente estudo consistiu na obtenção do PM distribuído por diferentes frações de tamanho e na análise detalhada da sua composição química, em dois locais urbanos da Península Ibérica (Madrid e Lisboa). Dado que os veículos representam uma das principais fontes emissoras em ambientes urbanos, efetuou-se uma caracterização mais detalhada deste tipo de emissões, conduzindo uma campanha de amostragem num túnel rodoviário (Marquês de Pombal, Lisboa).

As amostragens, em ambas as cidades, decorreram durante um mês, quer no verão quer no inverno, em dois locais urbanos distintos, um junto a uma via com influência de tráfego e outro numa área urbana de fundo. No túnel a amostragem foi realizada apenas durante uma semana. Em Madrid e no túnel, o PM foi recolhido utilizando um amostrador de elevado volume com impactor em cascata com quatro tamanhos: 10-2,5, 2,5-0,95, 0,95-0,49 e < 0,49 µm. Em Lisboa, foi utilizado um impactor em cascata com apenas dois tamanhos, 10-2,5 e < 2,5 µm. As amostras foram quimicamente analisadas e determinadas as concentrações de compostos carbonados (OC, EC e carbonatos), iões inorgânicos solúveis em água (Cl⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻, Na⁺, NH₄⁺, K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺), metais e compostos orgânicos.

Em Madrid, as concentrações médias de PM₁₀ foram 44 e 48% maiores nas amostras recolhidas junto à estrada do que as de fundo urbano no verão e inverno, respetivamente. A fração grosseira e o PM_{0,5} apresentaram concentrações mais elevadas no verão do que no inverno devido às condições climatéricas pouco usuais. No verão, as amostragens decorreram num mês em que as temperaturas foram muito elevadas e em que ocorreram vários episódios de intrusão de poeira africana. Durante o período de amostragem de inverno, as temperaturas foram muito baixas e registaram-se vários dias de precipitação quer sob a forma de chuva, quer sob a forma de neve.

(continuação)

As situações meteorológicas sinóticas mais comuns, incluindo aquelas que causam o transporte de massas de ar com poeiras Africanas, foram identificadas em ambas as estações do ano. As concentrações mássicas de PM_{10} , EC e OC foram encontrados predominantemente na fração de tamanho ultrafino em ambos os locais de amostragem e estações do ano. Nas restantes frações não se observou nenhuma tendência sazonal. O carbono orgânico secundário (SOC) mostrou um claro padrão sazonal, com concentrações muito mais elevadas no verão do que no inverno, em ambos os lugares. A partir do balanço mássico de iões, observou-se que, no verão, a formação de compostos inorgânicos secundários (SIC) conduziu a um enriquecimento pouco comum de Ca^{2+} na fração submicrométrica, quer nas amostras de tráfego, quer em fundo urbano. Os alcanos, PAHs, os álcoois e os ácidos foram as classes de compostos orgânicos identificados e quantificados no material particulado. Globalmente, representaram $0,26$ e $0,11 \mu g m^{-3}$ no verão e inverno, respetivamente, no local de tráfego e $0,28$ e $0,035 \mu g m^{-3}$ na área urbana de fundo. Os diferentes compostos orgânicos também apresentaram padrões sazonais, sugerindo fontes de emissão (e.g. escapes dos veículos e fontes biogénicas) ou processos de formação com contribuições variáveis ao longo do ano. As concentrações de benzo[a]pireno equivalente foram menores que $1 ng m^{-3}$ e o risco carcinogénico estimado é baixo. No verão, os maiores enriquecimentos de metais ocorreram na fração submicrométrica, e no inverno na fração grosseira. No verão, os enriquecimentos foram $\geq 80\%$ para o Mn, Ni, Cu, Zn, Cd, Sb e Co, no inverno, estes traçadores de emissões do tráfego foram menores, exceto para o Zn.

Em Lisboa, a concentração média de PM_{10} foi de $48 \mu g m^{-3}$ no verão e de $44 \mu g m^{-3}$ no inverno, junto à estrada. Na área de fundo urbano, registaram-se níveis comparáveis nas duas estações ($27 \mu g m^{-3}$ e $26 \mu g m^{-3}$). A média do rácio $PM_{2,5}/PM_{10}$ foi de 65% no verão e 44% no inverno na área de tráfego e 62% e 59% na área urbana de fundo. Estes resultados significam que o $PM_{2,5}$ é um dos principais contaminantes que afetam a qualidade do ar no centro da cidade de Lisboa.

A relação OC/EC, que reflete a composição das emissões de combustão dos veículos, variou entre $0,3$ e $0,4$ no interior do túnel. Os rácios de OC/EC mínimos obtidos junto às vias de tráfego em Madrid e em Lisboa encontram-se entre os do túnel e os registados em atmosferas urbanas de fundo, sugerindo que os valores mínimos habitualmente obtidos para este parâmetro em ambientes urbanos abertos sobrestimam as emissões diretas de OC pelo transporte rodoviário.

Espera-se que os resultados deste trabalho contribuam para suprir, pelo menos em parte, as lacunas de informação quer sobre a composição de várias granulometrias de PM, quer sobre fontes e processos de formação em atmosferas urbanas. Como a exposição a poluentes do ar ultrapassa o controle dos indivíduos e exige ação das autoridades públicas a nível nacional, regional e até mesmo internacional, é importante propor medidas mitigadoras focadas nas principais fontes de emissão identificadas.

keywords

Urban aerosol, road tunnel, particle size segregated distribution, organic carbon, elemental carbon, organic compounds, soluble inorganic ions.

abstract

One of the major factors which adversely affect environmental quality in many cities all over the world is particulate matter (PM) air pollution, with deep negative impacts on human health, climate, buildings, and ecosystems. Many studies conducted in urban areas have been focused only on respirable fractions (PM_{10} and $PM_{2.5}$). However, the environmental effects, the formation processes and the source assignment depend greatly on the particle size distribution. In previous studies, attention has been greatly focused on polyaromatic hydrocarbons (PAHs), because of their carcinogenicity. The information available on the particle size distributions for other compounds is rather scarce. Therefore, this study consists in obtaining time series with a size-segregated detailed chemical composition of PM for differently polluted urban sites in the Iberian Peninsula (Madrid and Lisbon). Taking into account that vehicles represent one of the main emission sources in urban environments, a more detailed characterisation of these emissions was performed by carrying out a sampling campaign in a road tunnel (Marquês de Pombal, Lisbon).

Sampling campaigns in both cities were carried out during one month in summer and winter, in two different urban sites. One sampling site was located at a heavy traffic street and other in a urban background site. In the tunnel sampling took place every 2 days during weekdays, for a total of five days. In Madrid and in the tunnel, PM was collected with a high volume sampler equipped with a PM_{10} size selective inlet and a cascade impactor with four size fractions: 10-2,5, 2,5-0,95, 0,95-0,49 e $< 0,49 \mu m$. In Lisbon, a cascade impactor with two size (10-2,5 and $< 2,5 \mu m$) was used. The samples were chemically analysed and the concentrations of carbonaceous compounds (OC, EC and carbonates), water soluble ions (Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+}), metals and organic compounds were obtained.

In Madrid, PM_{10} average mass concentrations of roadside samples were 44 and 48% higher than at the urban background in summer and winter, respectively. Coarse fraction and $PM_{0.5}$ concentrations were higher in summer than in winter due to unusual weather conditions. In summer, the sampling was held in a month with high temperatures and with various African dust outbreaks. In winter, low temperatures and precipitation as rain or snow, were registered. The most common synoptic meteorological situations, including those causing the transport of African dusty air masses, were identified in both seasons. Whether the PM_{10} mass or the highest concentrations of EC and OC were found predominantly in the ultrafine size fraction at both sites. In the remaining fractions no seasonal trend was observed. Secondary organic

(continuation)

carbon (SOC) showed a clear seasonal pattern, with much higher concentrations in summer than in winter in both places. From the ion balances, it was observed that, in summer, the formation of secondary inorganic compounds included an unusual enrichment in Ca^{2+} in the submicrometer fraction, either at roadside or at urban background.

Alkanes, polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), alcohols and fatty acids were identified and quantified, accounting for 0,26 and 0,11 $\mu\text{g m}^{-3}$ in summer, and winter, respectively, at the roadside and for 0,28 and 0,035 $\mu\text{g m}^{-3}$ at the urban background. Different organic compounds presented apparently different seasonal characteristics, reflecting distinct emission sources, such as vehicle exhausts and biogenic inputs. The benzo[a]pyrene equivalent concentrations were lower than 1 ng m^{-3} . The estimated carcinogenic risk was low. In summer, the highest enrichments of metals occurred in the submicrometer fraction, and in winter in the coarse fraction. In summer, enrichments were $\geq 80\%$ for Mn, Ni, Cu, Zn, Cd, Sb and Co, and in winter, these tracers traffic emissions were lower, except for Zn.

In Lisbon, the average concentration of PM_{10} was 48 $\mu\text{g m}^{-3}$ in summer and 44 $\mu\text{g m}^{-3}$ in winter at the roadside and 27 $\mu\text{g m}^{-3}$ and 26 mg m^{-3} at the urban background. The average ratio $\text{PM}_{2,5}/\text{PM}_{10}$ was 65% in summer and 44% in winter at the roadside and 62% and 59% in urban background. This suggests that $\text{PM}_{2,5}$ is a major contaminant affecting urban air quality in the city centre of Lisbon.

Inside the tunnel, most of the aerosol mass was concentrated in submicrometer (65%) size fractions. The average mass of particles in the tunnel was more than 30 times higher than outside, suggesting an aerosol origin almost exclusively in fresh emission vehicles. However, three main groups of compounds were broken down: carbonaceous, soil and mechanical wear from vehicles. Cu seems to be a good tracer for wearing emissions from road traffic. A highly linear constant ratio in all size ranges between the levels of Cu and the concentrations of Fe, Mn, Sn and Cr, indicates a single common origin across all size ranges. Cu levels correlate strongly with Fe, Mn, Sn and Cr, showing a highly linear constant ratio in all size ranges. This suggests an unique origin going through all sizes. Ratios of Cu with other elements can be used to source apportion the trace elements present in urban atmospheres, mainly on what concerns coarse aerosol particles.

The ratio OC/EC, which reflects the composition of combustion emissions from vehicles, ranged between 0,3 and 0,4 inside the tunnel. The OC/EC minimum ratios observed at both sites were found to be between those of the tunnel and those of urban background air, suggesting that minimum values commonly obtained for this parameter in open urban atmospheres over-predict the direct emissions of OC from road transport.

The results of this work will contribute to cover a lack of information on the composition of PM in different sizes, sources and formation processes in urban atmospheres. As exposure to air pollutants is largely beyond the control of individuals and requires action by public authorities at national, regional and even international, it is important to propose mitigation measures focused on the main emission sources identified.

Índice

Capítulo I – Introdução	31
1.1. Origem dos aerossóis.....	32
1.1.1. Fontes naturais	32
1.1.2. Fontes antropogénicas.....	33
1.2. Distribuição por tamanhos das partículas do aerossol	34
1.3. Composição do aerossol	37
1.3.1. Compostos carbonáceos	38
1.3.2. Poeira Mineral	40
1.3.3. Aerossol marinho.....	41
1.3.4. Compostos inorgânicos secundários	43
1.3.5. Compostos orgânicos	44
1.3.6. Metais	46
1.4. Impactos do aerossol	46
1.4.1. Na saúde.....	47
1.4.2. No clima	49
1.4.3. Na visibilidade	50
1.4.4. Na degradação dos materiais de construção	51
1.4.5. Nos ecossistemas.....	51
1.5. Estudos prévios.....	52
1.6. Objetivos	54
Capítulo II – Procedimento e métodos experimentais.....	57
2.1. Locais de amostragem	58
2.1.1. Madrid.....	58
2.1.2. Lisboa	61
2.2. Técnicas de amostragem	66
2.2.1. Amostragem de partículas com distribuição por tamanhos	67
2.2.2. Tipo de filtros.....	70
2.2.3. Análise gravimétrica	71
2.3. Determinação analítica	72
2.3.1. Método termo-ótico	74
2.3.2. Análise de carbonatos.....	76
2.3.2.1. Método direto	76
2.3.2.2. Método indireto	78
2.3.3. Cromatografia iónica.....	78
2.3.4. Cromatografia gasosa acoplada a um espectrómetro de massa.....	78
2.3.5. Plasma induzido acoplado a um espectrómetro de massa.....	81

Capítulo III – Resultados e discussão.....	83
3.1. Preâmbulo à discussão do trabalho.....	84
3.2. Composição química dos aerossóis no túnel do Marquês de Pombal	85
3.2.1. Composição geral e correlações.....	85
3.2.2. Compostos carbonáceos	91
3.2.3. Rácio (OC/EC) no túnel do Marquês de Pombal.....	93
3.2.4. Elementos traçadores	95
3.2.5. Substâncias inorgânicas solúveis	100
3.3. Composição química dos aerossóis em Lisboa.....	102
3.3.1. Condições meteorológicas durante os períodos de amostragem.....	102
3.3.2. Concentrações de PM em Lisboa.....	104
3.3.3. EC e OC.....	108
3.3.4. Balanço iónico: formação de compostos inorgânicos secundários em Lisboa	110
3.4. Composição química dos aerossóis em Madrid	112
3.4.1. Condições meteorológicas durante os períodos de amostragem.....	112
3.4.2. Concentrações de PM em Madrid	116
3.4.3. EC, OC e gases poluentes	120
3.4.4. Aerossol orgânico secundário	124
3.4.5. Balanço iónico: formação de compostos inorgânicos secundários em Madrid	128
3.4.6. Compostos orgânicos e fontes de emissão.....	133
3.4.6.1. Parâmetros de diagnóstico molecular e análise de dados.....	135
3.4.6.2. Hidrocarbonetos alifáticos	137
3.4.6.3. Hidrocarbonetos poliaromáticos.....	142
3.4.6.4. Álcoois.....	150
3.4.6.5. Ácidos.....	151
3.4.7. Elementos e fatores de enriquecimento.....	152
3.5. Rácios (OC/EC) e processos atmosféricos	160
Capítulo IV - Conclusão.....	167
Referências	175
Anexos	205

Índice de figuras

Figura 1.1. Distribuição do PM em função do diâmetro de partícula e identificação das modas.	35
Figura 1.2. Esquema da composição do carbono atmosférico.	38
Figura 2.1. Mapa de um dos locais de amostragem: Escuelas Aguirre.	60
Figura 2.2. Topografia bidimensional da Bacia Madrilenia, localizada no centro da Península Ibérica (em baixo à direita). Estão assinalados os dois locais EA-Escuelas Aguirre e CIE-CIEMAT de monitorização. A área metropolitana, representada pela cidade de Madrid (canto superior esquerdo) e as cidades satélites foram sombreadas a cinzento. A linha branca representa o limite do território da província de Madrid.	61
Figura 2.3. Mapa do centro de Lisboa, com a representação do local de amostragem no interior do túnel Marquês de Pombal e a estação da Avenida da Liberdade que pertence à rede de monitorização da qualidade do ar de Lisboa.	65
Figura 2.4. Mapa do local de amostragem de fundo urbano em Lisboa, Olivais.	66
Figura 2.5. Amostrador de elevado volume na estação de qualidade do ar em Escuelas Aguirre, Madrid.	68
Figura 2.6. Filtros de quartzo amostrados na área de tráfego (Escuelas Aguirre,) com impactor em cascata de elevado volume, para separação das partículas por 4 tamanhos (da esquerda para a direita): 2,5-10, 1-2,5 0,5-1, e <0,5 μm	69
Figura 2.7. Câmara de acondicionamento (a) e balança analítica utilizada nas pesagens das amostras de Madrid (b).	72
Figura 2.8. Fotografia e esquema do equipamento termo-ótico. A – tubo de quartzo; A1 – zona de aquecimento 1; A2 - zona de aquecimento 2; B - laser; B1 - detetor; B2 - <i>chopper</i> ; B3 – amplificador de sinal; C – espectrofotómetro infravermelho não dispersivo; D – controladores de temperatura; D1, D2 - termopares; E - medidor de caudal; F - computador; G – electroválvula de 3 vias.	75
Figura 2.9. Sistema para determinar as concentrações de carbonatos em amostras de aerossóis.	77
Figura 2.10. Pico de CO_2 libertado após acidificação da amostra de aerossol com ácido orto-fosfórico (20%).	77
Figura 2.11. a) Soxhlet onde foram extraídos os filtros; b) evaporador rotativo utilizado na concentração dos extratos.	79
Figura 2.12. Cromatografia em coluna de sílica gel (a) e redução dos volumes das frações dos vários extratos até à secura sob uma corrente suave de azoto (b).	80
Figura 3.1. Distribuição por tamanhos das médias (e desvios padrão) do EC e OC para os sentidos descendente e ascendente.	92
Figura 3.2. Distribuição por tamanhos da média (e desvio padrão) do PM, do carbono total e do rácio OC/CE no aerossol urbano, recolhido no túnel Marquês Pombal, Lisboa.	93

Figura 3.3. Concentrações de OC e EC no PM ₁₀ e PM _{2,5} em amostras de aerossóis coletadas no túnel do Marquês de Pombal, Lisboa. As linhas contínuas representam as melhores retas de ajuste de regressão linear entre os dados, passando pela origem.	94
Figura 3.4. Relações entre os níveis de Cu e as concentrações de Fe, Mn, Sn e Cr. As concentrações são apresentadas em massa do elemento, em cada fração de tamanho, por massa total de PM ₁₀	96
Figura 3.5. Concentrações de Fe e Cu nas frações fina e grosseira de amostras de aerossóis recolhidas no Porto e em Lisboa no verão e no inverno (RS-Tráfego; SU-Suburbano). A linha sólida representa o melhor ajuste linear dos dados no túnel Marquês de Pombal.	98
Figura 3.6. Relações entre a concentração de Zn e Ba, com o Cu na massa de aerossol. As duas retas sólidas representam a melhor linha de ajuste da regressão linear para a fração mais fina e para as outras frações, passando pela a origem. As concentrações são apresentadas em massa do elemento, em cada fração de tamanho, por massa total de PM ₁₀	99
Figura 3.7. Relação entre as frações mássicas de Ba e Zn no aerossol. A linha sólida representa o melhor ajuste de regressão linear para todos os dados de cada uma das frações, passando pela origem. As concentrações são apresentadas em massa do elemento, em cada fração de tamanho, por massa total de PM ₁₀	100
Figura 3.8. Concentrações de Mg ²⁺ e Na ⁺ em quatro frações de tamanho no aerossol do túnel do Marquês de Pombal. A linha inferior representa o melhor ajuste linear dos dados PM _{0,5} , passando pela origem. A linha superior representa o rácio Mg ²⁺ /Na ⁺ da água do mar. As concentrações são apresentadas em massa do elemento, em cada fração de tamanho, por massa total de PM ₁₀	101
Figura 3.9. Concentrações diárias de PM registadas nos Olivais (a) e na Av. da Liberdade (b) durante Junho de 2008 (período de verão) e janeiro e fevereiro de 2009 (período de inverno). Média diária de radiação solar e níveis de precipitação diária acumulados, registados nas respetivas estações de qualidade do ar (c).....	103
Figura 3.10. Retro trajetórias obtidas para os dias 10, 11 e 12 de junho na cidade de Lisboa.	104
Figura 3.11. Distribuição por tamanhos do PM no local de tráfego e no fundo urbano, no verão e no inverno em Lisboa. A linha a vermelho representa o limite diário de PM ₁₀ (50 µg m ⁻³) estabelecido pela Diretiva Europeia 2008/50/CE.	106
Figura 3.12. Valores do PM ₁₀ e PM _{2,5} amostrados e da estação da Qualidade do Ar no local de tráfego e no fundo urbano, no verão e no inverno em Lisboa.	107
Figura 3.13. Correlações entre concentrações (µg m ⁻³) diários de EC (a-b) e OC (c-d) registadas em ambos os locais de amostragem de Lisboa nos períodos de verão e inverno.....	109
Figura 3.14. Concentrações diárias de PM registadas no CIEMAT (a) e em Escuelas Aguirre (b) durante Junho de 2009 (período de verão) e janeiro e fevereiro de 2010 (período de inverno). Média diária de radiação solar e níveis de precipitação diária acumulados, registados no CIEMAT (c). Eventos específicos: AFR – intrusão de pó Africano; ATL - advecção atlântica; ANT - episódio de poluição local; EUR - advecção europeia.....	113
Figura 3.15. Pressão ao nível do mar (hPa), mapas de altura (m) geopotencial a 850 ou 700 mb, durante eventos específicos ((a) Africano, (b) Atlântico e (c) advecções de massa de ar europeias e (d) condições de estagnação anticiclónicas).....	114

Figura 3.16. Retro trajetórias 3D com origem a 750 (cinzento claro), 1500 (cinzento escuro) e 2500 (preto) m durante eventos específicos ((a) Africano, (b) Atlântico, (c) advecções de massas de ar europeias e (d) condições de estagnação anticiclónicas).....	115
Figura 3.17. Distribuição por tamanhos do PM na área de tráfego e no fundo urbano, no verão e no inverno em Madrid. A linha a vermelho representa o limite diário de PM_{10} ($50 \mu g m^{-3}$) estabelecido pela Diretiva Europeia 2008/50/CE.....	119
Figura 3.18. Distribuições granulométricas médias (e desvios-padrão) do EC e OC, no verão e no inverno, a) Escuelas Aguirre - EA, e b) CIEMAT - CIE.....	121
Figura 3.19. Correlação entre as concentrações médias diárias do EC e do NO_x (a) e de CO e $NO_2 + O_3$ (b) valores registados diariamente nas Escuelas Aguirre - EA e no CIEMAT – CIE, nos correspondentes períodos de inverno (a) e de verão (b).	122
Figura 3.20. Correlações entre concentrações ($\mu g m^{-3}$) diários de EC (a-b) e OC (c-d) registadas em ambos os locais de amostragem (Escuelas Aguirre - EA e CIEMAT – CIE) nos períodos de verão e inverno.....	123
Figura 3.21. Gráfico de caixa de bigodes com valores da razão OC/EC para PM_{10} nas Escuelas Aguirre – EA (a) e no CIEMAT – CIE (b). Os dados estão divididos em quatro quartis. A mediana é desenhada como uma linha horizontal dentro da caixa. As ranhuras descrevem o intervalo esperado da variação da mediana. Se as ranhuras das duas caixas não se sobrepõem, existe evidência de uma diferença estatisticamente significativa entre as medianas.	125
Figura 3.22. Correlação entre os rácios diários OC/EC para o PM_1 e valores médios diários para o NO_x (a) e para o O_3 (b) registados nas Escuelas Aguirre -EA e no CIEMAT - CIE para os períodos de verão e de inverno.....	126
Figura 3.23. Valores médios diários para o Ca^{2+} registados em Escuelas Aguirre e no CIEMAT para nos períodos de verão e de inverno.	133
Figura 3.24. Distribuição das classes orgânicas nas diferentes frações de tamanho nas Escuelas Aguirre - tráfego e no CIEMAT - fundo urbano, no verão e no inverno.	134
Figura 3.25. Distribuição das concentrações de alcanos individuais durante as duas temporadas de amostragem. Os valores de concentração são médios, no local junto à estrada a) e no fundo urbano b).	141
Figura 3.26. Percentagens mássicas de PAHs individuais nos dois locais de amostragem durante os períodos de frio e calor.....	143
Figura 3.27. Concentrações médias equivalentes do benzo[a]pireno (a) e % do potencial carcinogénico dos vários PAHs no verão e no invernos em ambos os locais de amostragem (b).....	145
Figura 3.28. Risco carcinogénico em ambos os locais de amostragem, no verão e inverno, para o PM_{10} , $PM_{2,5}$ e PM_1	146
Figura 3.29. Rácios tráfego/fundo urbano para os PAHs associados ao PM_{10} , $PM_{2,5}$ e PM_1	147
Figura 3.30. Fator de enriquecimento (%) para os vários constituintes químicos observados junto à para as três frações de tamanho, no inverno.	157

Figura 3.31. Fator de enriquecimento (%) para os vários constituintes químicos observados junto à para as três frações de tamanho, no verão.	158
Figura 3.32. Rádios $(OC/EC)_{min}$ encontrados em áreas urbanas, industriais, rurais e remotas para PM_{10} e $PM_{2,5}$	161
Figura 3.33. Concentrações de OC e EC no PM_{10} e $PM_{2,5}$ de amostras de aerossóis coletadas em locais junto à estrada no centro de Lisboa (Avenida da Liberdade) e centro de Madrid (Escuelas Aguirre).....	162
Figura A1. Distribuição por tamanho (com desvios-padrão) da média do PM, Cu, Fe, Zn, Ba, Mn, Al, La, Σ PAHs e benzo(a)pireno, para os sentidos descendentes e ascendentes.....	219
Figura A2. Retro trajetórias obtidas em Lisboa para o período de amostragem de verão.	220
Figura A3. Retro trajetórias obtidas em Lisboa para o período de amostragem de inverno.	221

Índice de Tabelas

Tabela 2.1. Inventário das fontes poluentes (%) na cidade de Madrid.....	59
Tabela 2.2. Inventário das fontes poluentes, na cidade de Lisboa e Vale do Tejo, que reportam o valor médio de 2000 e 2001 em toneladas por ano.....	62
Tabela 2.3. Metodologia utilizada nas cidades de Madrid e Lisboa, e no Túnel do Marquês.....	73
Tabela 3.1. Concentração média (C) e valores de desvio padrão (DP) dos constituintes de PM ₁₀ , em ppm (w/w de PM ₁₀) e percentagem da massa das espécies químicas individuais, por classes granulométricas. Média de 12 eventos de amostragem.....	87
Tabela 3.2. Coeficientes de correlação de Pearson, r^2 , para PM _{0,5} (triângulo superior) e PM _{2,5-10} (triângulo inferior). A vermelho, $r^2 > 0,74$. As diferentes áreas a cheio representam os grupos de compostos com fortes intercorrelações comuns.....	90
Tabela 3.3. Rácios médios de OC/EC encontradas no ar ambiente de túneis rodoviários (Pio et al., 2011).....	95
Tabela 3.4. Rácios de elementos específicos com o cobre, para o PM _{0,5} e PM _{0,5-10}	97
Tabela 3.5. Fatores médios de emissão (EF) para o Cu e Fe e razões mássicas Fe/Cu em estudos de túneis rodoviários e estradas movimentadas.	97
Tabela 3.6. Concentração média e os valores de desvio padrão (C±DP) dos constituintes de PM ₁₀ , em ppm (w/w de PM ₁₀) e percentagem mássica de OC e EC, para as frações fina e grosseira.	105
Tabela 3.7. Concentrações mássicas médias ($\mu\text{g m}^{-3}$) do PM ₁₀ , PM _{2,5} e PM ₁ obtidas em diferentes cidades Europeias em campanhas de amostragem no verão e no inverno.	106
Tabela 3.8. Concentrações e composição estimada de WSIM, para as diferentes frações de tamanhos, no verão e no inverno, na Avenida da Liberdade e nos Olivais.....	111
Tabela 3.9. Concentração média e valores de desvio padrão (C±DP) dos constituintes de PM ₁₀ , em ppm (w/w de PM ₁₀) e percentagem da massa das espécies químicas individuais, por tamanhos, no local de tráfego e no fundo urbano, no verão e no inverno.....	117
Tabela 3.10. Rácios da média de OC/EC encontradas no ar ambiente de Madrid e concentrações médias ($\mu\text{gC m}^{-3}$) para o OC secundário (SOC) e o OC primário (POC), estimado a partir de rácios OC/EC mínimos, distribuídos em três classes de tamanho.	125
Tabela 3.11. Concentrações e composição estimada de matéria inorgânica solúvel em água (WSIM), para as diferentes frações de tamanhos, no verão e no inverno, no tráfego e no fundo urbano.....	131
Tabela 3.12. Parâmetros de diagnóstico aplicado às séries homólogas de <i>n</i> -alcanos, <i>n</i> -alcanóis e ácidos <i>n</i> -alcanóicos: média do CPI (\pm desvio padrão), valores mínimos e máximos calculados para todas as frações em ambos os locais de amostragem e estações do ano, e % WAN (\pm padrão desvio) para os <i>n</i> -alcanos.....	139
Tabela 3.13. Índices de diagnóstico de PAHs.	149

Tabela 3.14. Concentração média e valores de desvio padrão dos diferentes elementos no PM ₁₀ , em ppm (w/w de PM ₁₀) e percentagem mássica das espécies químicas individuais, para as distintas granulometrias nos dois locais de amostragem no verão.	153
Tabela 3.15. Concentração média e valores de desvio padrão dos diferentes elementos no PM ₁₀ , em ppm (w/w de PM ₁₀) e percentagem mássica das espécies químicas individuais, para as distintas granulometrias nos dois locais de amostragem no inverno.	154
Tabela 3.16. Índices de incrementos urbanos para as diferentes frações, no verão e no inverno.	160
Tabela 3.17. Concentrações médias ($\mu\text{g m}^{-3}$) para o OC secundário (SOC), estimadas a partir do rácio OC/EC mínimo do túnel do Marquês de Pombal, distribuídos em duas classes de tamanho.	165
Tabela A1. Contagem do número de veículos no sentido descendente de manhã (8-10 h) e no sentido ascendente durante a tarde (17-19 h), em Novembro de 2009, A contagem foi manual com recurso a vídeos.	206
Tabela A2a. Combinações de filtros da campanha de verão.	207
Tabela A2b. Combinações de filtros da campanha de inverno.	208
Tabela A3. Concentrações médias e desvios padrão ($C \pm DP$) in ng m^{-3} para cada composto orgânico por tamanhos na estrada e no fundo urbano no verão.	209
Tabela A4. Concentrações médias e desvios padrão ($C \pm DP$) in ng m^{-3} para cada composto orgânico por tamanhos no tráfego e no fundo urbano no inverno.	212
Tabela A5. Valores da concentração média (C) e do desvio padrão (DP) dos constituintes de PM ₁₀ , em ppm (w/w de PM ₁₀), e percentagem da massa das espécies químicas individuais por distribuição de tamanho no túnel Marquês de Pombal.	216

Lista de abreviaturas e siglas

ACL - Comprimento de cadeia médio

AFR –Africano

ANT - Anticiclone

ATL - Atlântico

BaPE - Concentração equivalente de benzo[a]pireno

BC – Carbono negro

BVOCs - Compostos orgânicos voláteis biogénicos

CC – Compostos carbonados

CCN - Núcleos de condensação de nuvens

CCT - Célula de colisão “hexapole”

CIEMAT - Centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas

CPI - Índice de preferência de carbono

DA - Diâmetro aerodinâmico

DLV - Valor limite diário

EA - Escuelas Aguirre

EC – Carbono elementar

EF - Fator de enriquecimento

EU - União Europeia

EUR - Advecção europeia

EUSAAR - European Supersites for Atmospheric Aerosol Research

GC-MS - Cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massa

HDV - Veículos pesados

ICP-AES - Plasma induzido acoplado a um espectrómetro de emissão atômica

ICP-MS - Plasma indutivamente acoplado a espectrometria de massa

IDAEA - Instituto de Diagnóstico Ambiental y Estudios del Agua

IMPROVE - Interagency Monitoring of Protected Visual Environments

IN - Núcleos de gelo

MBL - Camada limite marinha

NDIR - Espectrofotômetro Infravermelho Não Dispersivo

NIOSH - National Institute for Occupational Safety and Health

NIST - National Institute of Standards and Technology

OC – Carbono orgânico

PAHs - Hidrocarbonetos aromáticos policíclicos

PEF - Fator de potência equivalente

PM - Material particulado

PM_{0,5} – Material particulado com diâmetro aerodinâmico menor que 0,5 µm

PM₁ – Material particulado com diâmetro aerodinâmico menor que 1 µm

PM_{2,5} – Material particulado com diâmetro aerodinâmico menor que 2,5 µm

PM₁₀ – Material particulado com diâmetro aerodinâmico menor que 10 µm

POC - Compostos orgânicos primários

RLVT - Região de Lisboa e Vale do Tejo

SIM - Single Ion Monitoring

SOA - Aerossóis orgânicos secundários

SOC - Carbono orgânico secundário

TOM - Métodos termo-óticos

TSP – Total de partículas em suspensão

UR - Unidade de risco

USEPA - United States Environmental Protection Agency

VOC - Compostos orgânicos voláteis

NMVOC- Compostos orgânicos voláteis não metânicos

Capítulo I – Introdução

1.1. Origem dos aerossóis

O interesse no material particulado (PM) atmosférico tem sido crescente principalmente por duas razões: em primeiro lugar, porque os aerossóis podem ter influência sobre a temperatura global, quer pela dispersão ou absorção da radiação solar, quer pela influência sobre a formação de nuvens; em segundo lugar, pelos efeitos que as partículas do aerossol têm na saúde pública. Há indícios de que as partículas micrométricas e submicrométricas podem aumentar a morbidade e mortalidade, mesmo em ambientes urbanos, possivelmente mais do que qualquer poluente gasoso nos seus níveis atuais (Buonanno et al., 2013).

Uma das definições utilizadas e aceites pela comunidade científica apresenta o aerossol atmosférico como uma partícula, sólida ou líquida, que se encontra suspensa na atmosfera.

O aerossol pode ser classificado como primário ou secundário. O aerossol primário é emitido diretamente pela fonte de emissão (natural ou antropogénica), dispersando-se na atmosfera sem a ocorrência de transformações gás-partícula. Por outro lado, o aerossol secundário é formado a partir de gases precursores que ao reagirem na atmosfera conduzem a produtos que, por nucleação, condensação e colisão, podem dar origem a novas partículas. Estes gases precursores tanto podem ser de origem natural como antropogénica.

Existem dois grupos de fontes de material particulado: as fontes antropogénicas - onde os veículos automóveis, a queima de biomassa e a produção industrial assumem especial importância – que contribuem essencialmente para a fração fina e estão relacionadas com a emissão de substâncias tóxicas; e as fontes naturais, associadas essencialmente à formação de partículas primárias grosseiras e à emissão de aerossóis minerais e marinhos.

1.1.1. Fontes naturais

Os processos naturais de emissão de partículas no aerossol atmosférico são essencialmente devidos à ação do vento no solo (produzindo poeiras) e no mar (produzindo o *spray* marinho), às emissões biogénicas (incluindo a vegetação), à atividade vulcânica e aos incêndios naturais, dando origem a aerossol primário. Os aerossóis biogénicos primários são produzidos através da

desintegração e dispersão do material vegetal e animal, bem como pela dispersão da matéria microbiana a partir de uma variedade de fontes para a atmosfera (Alves et al., 2007).

As partículas minerais que resultam de fontes naturais podem entrar na atmosfera por ação dos ventos na superfície do Terra e por emissões da crosta vulcânica. O material de zonas áridas ou semiáridas do Norte da África, Médio Oriente e Ásia Central representa a maior contribuição para a massa total do aerossol atmosférico no nosso planeta. O Sara é a principal fonte mundial de poeira mineral, e tem uma forte influência nos continentes Americano e Europeu. A turbulência e a circulação atmosférica transportam as partículas por longas distâncias, influenciando a qualidade do ar e as condições climáticas locais, regionais e/ou globais. A intensidade destes efeitos depende das propriedades físicas e químicas do aerossol (Calvo et al., 2013).

1.1.2. Fontes antropogénicas

À escala global, as fontes antropogénicas de aerossóis mais importantes são as emissões industriais, transportes, domésticas, as resultantes da construção/demolição e as agrícolas (Calvo et al., 2013).

À escala local ou regional são fontes antropogénicas importantes de aerossol: a queima de combustíveis fósseis, centrais termoelétricas, atividades metalúrgicas e industriais (principalmente cimento, cerâmica e produção de tijolos), atividades agrícolas, estações de tratamento de resíduos e de produção de fertilizantes.

As atividades industriais (cimento, cerâmica e fundições), atividades de construção/demolição e de mineração são fontes típicas de emissão antropogénica de PM mineral. Uma parte significativa destas emissões é produzida durante o manuseamento e transporte do material.

Uma proporção importante do aerossol antropogénico é constituída por partículas secundárias, formadas a partir de gases poluentes. A queima de biomassa orientada para a obtenção de novas terras para fins agrícolas representa também uma importante fonte antropogénica em certas regiões do planeta (Gonçalves et al., 2011).

Contudo, uma das principais fontes antropogénicas de aerossóis resulta do tráfego de veículos, quer por via de emissão de gases de escape e abrasão de peças do veículo (desgaste de travões e

de pneus), quer por ressuspensão do material depositado nas estradas (Amato et al., 2011a; Amato et al., 2009b; Jiang et al., 2005; Schauer et al., 2006; Thorpe e Harrison, 2008).

O tráfego é a principal fonte de NO_x em ambientes urbanos (Lawson et al., 2011). O dióxido de azoto (NO₂) é fotolisado óxido nítrico (NO), o qual reage com o monóxido de carbono (CO) e hidrocarbonetos para formar ozono (O₃). Os veículos também emitem uma ampla gama de concentrações de metais. Por exemplo, o Fe, Cu, Pb, e o Zn exibem elevadas concentrações nas pastilhas de travões (Thorpe e Harrison, 2008), enquanto o V e o Ni estão presentes em concentrações significativas nos combustíveis (Al-Ghouti et al., 2011).

Apesar das muitas melhorias na tecnologia de controlo de emissões, que implicaram a diminuição significativa das taxas de emissão de partículas, as emissões dos veículos automóveis (principalmente os motores a diesel) são consideradas a principal fonte de partículas ultrafinas em meios urbanos (Maricq, 2007). Os motores a diesel emitem entre 25 e 400 vezes mais massa de partículas de carbono negro e matéria orgânica associada (fuligem) por quilómetro do que os motores a gasolina (Jacobson, 2002). As emissões de gasóleo são compostas essencialmente por partículas de fuligem, hidrocarbonetos voláteis e algum sulfato. Ao serem emitidos, os hidrocarbonetos e os sulfatos condensam nas partículas atmosféricas, principalmente no carbono “fresco”. Uma parte das emissões diretas provenientes do desgaste dos travões e dos pneus, e da abrasão do pavimento pode ser encontrada na fração fina; contudo é principalmente na fração grosseira que estas se encontram (Thorpe e Harrison, 2008). O desgaste da embraiagem e a corrosão de outros componentes dos veículos também podem originar outras emissões grosseiras de partículas.

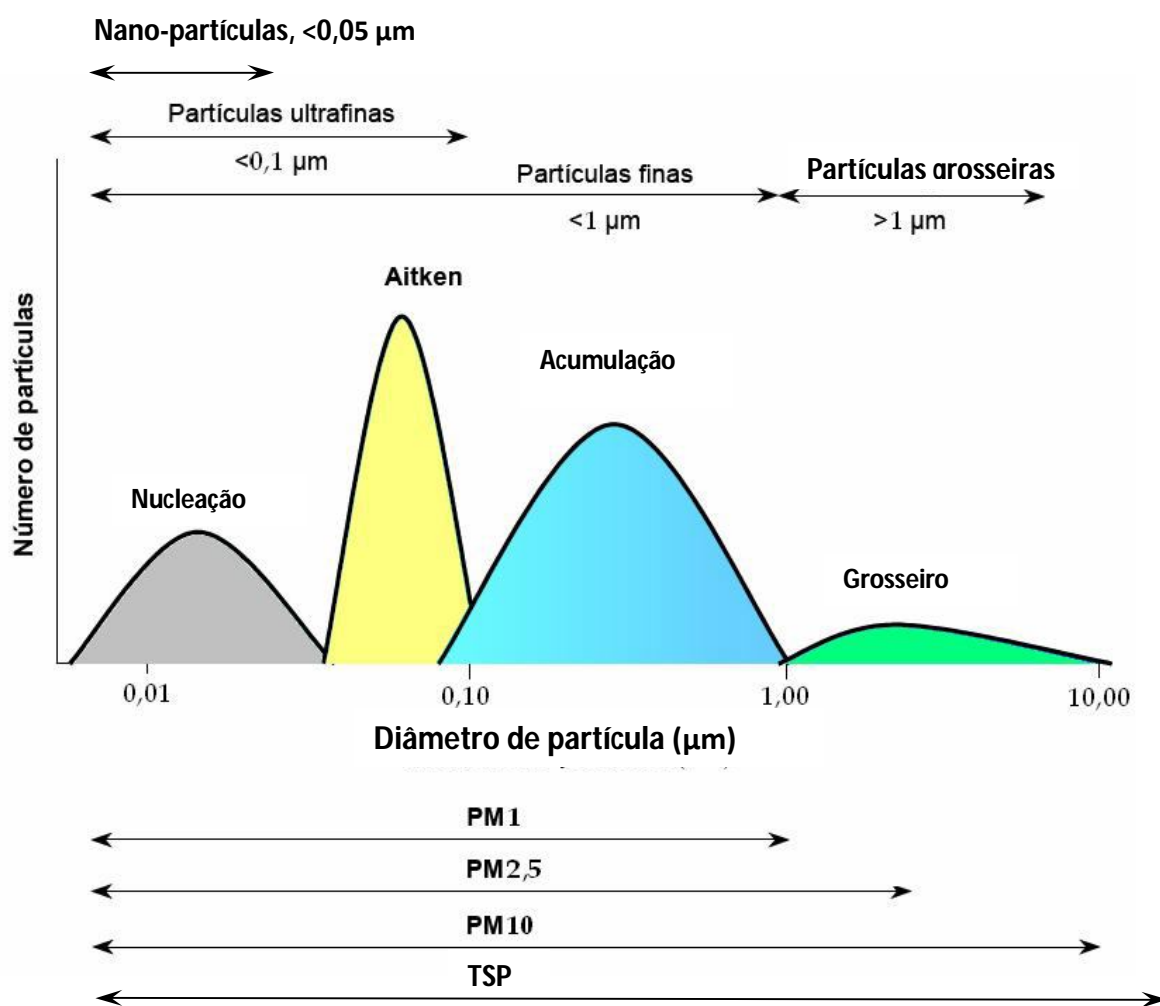
1.2. Distribuição por tamanhos das partículas do aerossol

A determinação do tamanho das partículas é muito importante, uma vez que permite identificar as fontes e processos químicos que lhe deram origem, bem como, avaliar o modo de transporte e deposição e o grau de influência sobre a saúde e o ambiente.

O tamanho dos aerossóis atmosféricos varia entre poucos angstroms (Å) a algumas dezenas de micrómetros (µm). O tamanho da partícula é normalmente expresso em diâmetro aerodinâmico (DA), que corresponde ao diâmetro de uma esfera de densidade unitária (1 g cm⁻³) com uma

velocidade de deposição igual à velocidade de deposição das partículas consideradas.

Os aerossóis podem ser classificados numa série de intervalos de tamanhos denominados por “modos” (ou “modas”), que estão na sua maioria, relacionados com os seus mecanismos de formação (Figura 1.1): modo de nucleação, Aitken, acumulação e modo grosseiro.



Fonte: Adaptado de (Querol et al., 2008b) e Calvo (2009).

Figura 1.1. Distribuição do PM em função do diâmetro de partícula e identificação das modas.

1) No modo de nucleação a maioria das partículas tem diâmetro entre 0,005 e 0,1 μm (Figura 1.1). Alguns autores separaram este intervalo em dois modos: a nucleação, que inclui partículas de diâmetro inferior a 0,02 μm e o modo de Aitken, que inclui as partículas de

diâmetros entre 0,02 e 0,1 μm (Burtscher, 2005; Casati et al., 2007; Rodríguez e Cuevas, 2007).

A nucleação é favorecida pela diminuição da temperatura e/ou incrementos da humidade relativa (Eastera e Peters, 1994). O ácido sulfúrico (H_2SO_4) e o amoníaco (NH_3) são os únicos precursores gasosos com capacidade para formar partículas por nucleação homogénea à temperatura ambiente. O tempo de vida médio destas partículas na atmosfera é da ordem de horas, uma vez que, coagulam rapidamente com outras partículas incrementando de tamanho por condensação. Em áreas de fundo foram observados incrementos de diâmetro no modo de nucleação até vários 2-3 nm/hora (Kulmala et al., 2001). Durante episódios de contaminação devido ao trânsito automóvel, deteta-se com frequência a presença deste tipo de partículas, embora atualmente, se desconheça se são emitidas diretamente como PM primário por veículos ou se são formadas quando entram em contato com gases de combustão à temperatura ambiente (Almeida, 2004).

As partículas do modo Aitken podem ter origem primária (natural ou antropogénica) ou secundária (a partir de partículas do modo de nucleação). Ainda não existe muita informação sobre a composição química destas partículas, embora seja provável que as de origem secundária se formem por processos de coagulação a partir do modo de nucleação ou por condensação sobre partículas preexistentes. Neste modo podemos encontrar as partículas de fuligem, resultantes da combustão incompleta de combustível, que são emitidas principalmente pelos veículos de motor a diesel (Maricq, 2007).

A condensação do material na fase gasosa tende a ocorrer em partículas mais pequenas e a taxa de coagulação de duas partículas diminui com o aumento do diâmetro. Assim, o modo de nucleação conduz ao modo de acumulação. Poucas partículas desta natureza darão origem a partículas grosseiras.

2) O modo de acumulação inclui partículas com diâmetros entre 0,1 e 1 μm (Figura 1.1). Este modo é caracterizado pela elevada área superficial das partículas. Neste modo as partículas são principalmente de origem secundária, formadas por coagulação de partículas ultrafinas e por processos de condensação de gases em partículas pré-existentes. Ambos os processos são favorecidos pela elevada concentração das partículas. As partículas no modo de acumulação têm um tempo de permanência na atmosfera mais longo (> duas semanas) e podem ser transportadas a longas distâncias. Estas partículas são principalmente removidas da atmosfera por precipitação. Os veículos pesados também podem emitir partículas primárias de carbono neste modo e mesmo para intervalos maiores que 1 μm (Morawska et al., 1998).

As partículas contidas neste modo, juntamente com as pertencentes às modas de nucleação e Aitken são designadas por partículas finas.

3) O modo grosseiro é constituído por partículas com diâmetros superiores a 1 μm . As partículas pertencentes a esta moda são principalmente de origem primária, formadas por processos mecânicos (erosão do solo e rebentamento de ondas). Contudo, também é possível encontrar partículas nesta moda contendo material de origem secundária, formado por reações dos gases presentes na atmosfera com as partículas primárias grosseiras de origem crustal pré-existent. As partículas grosseiras têm um tempo de permanência na atmosfera muito curto, o qual aumenta com a diminuição do diâmetro das partículas (2 a 4 dias para partículas com DA entre 2 e 3 μm , e horas para partículas com DA >20 μm). Estas partículas deslocam-se geralmente a distâncias que variam de metros e centenas de quilómetros, dependendo do tamanho e velocidade do vento. A remoção destas partículas da atmosfera está associada com processos de sedimentação.

De um ponto de vista prático, normalmente distinguem-se apenas dois tipos de partículas: as finas (DA <1 μm), formadas através de processos de conversão gás-partícula, de condensação e de coagulação; e as partículas grosseiras (DA >1 μm), que têm origem em processos mecânicos, quer no mar, quer na superfície da terra. Contudo, os limites entre estes dois tipos de partículas variam consoante os diferentes campos de estudo. Assim, em termos da química da atmosfera e epidemiológicos, esta classificação pode ser ligeiramente diferente, com limites de 1 μm (PM₁), 2,5 μm (PM_{2,5}) e 10 μm (PM₁₀), de acordo com a sua capacidade para penetrar em áreas diferentes do trato respiratório.

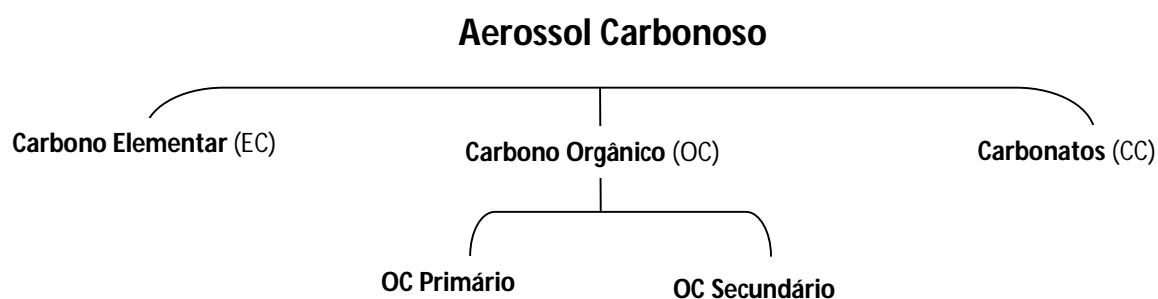
1.3. Composição do aerossol

A composição química das partículas do aerossol é muito diversificada, sendo possível encontrar material orgânico e inorgânico. A riqueza da composição de aerossol atmosférico é devida à existência de numerosas fontes e de diversos tipos de material particulado presente na Terra. Na atmosfera, podem formar-se novas partículas a partir de espécies gasosas, fazendo variar a composição química. A complexidade nas composições químicas das partículas faz com que a sua caracterização seja difícil.

As partículas são afetadas por eventos que ocorrem à escala local e regional, influenciadas por fontes com características muito diferentes e por transformações químicas na atmosfera. Por outro lado, sofrem a influência de eventos a nível continental ou global, que envolvem o transporte de partículas a longas distâncias por longos períodos de tempo, tanto ao nível do solo como aos mais altos níveis da troposfera, ou mesmo para a estratosfera.

1.3.1. Compostos carbonáceos

Os compostos carbonáceos representam cerca de 2 a 5% das emissões globais (Lozano, 2010). No entanto, numa escala local/regional os aerossóis carbonosos podem representar entre 20-40% da concentração mássica de PM ambiente (Jones e Harrison, 2005). Esta variabilidade está associada às emissões de fontes antropogénicas, condições meteorológicas específicas e contribuições externas. Em áreas urbanas e rurais, os compostos carbonados variam entre 20 e 50% da massa de $PM_{2.5}$ e mais de 70% da massa de PM_1 (Querol et al., 2009a; Zhang et al., 2007). O carbono no aerossol existe em três formas (Figura 1.2), sob a forma de carbonatos, de EC e de OC. O EC resulta da combustão incompleta de combustíveis fósseis e da pirólise de material biológico. O OC é constituído por uma mistura complexa de compostos orgânicos, podendo ser primário (se for emitido diretamente para a atmosfera) ou secundário (se resultar de reações químicas atmosféricas) (Jones e Harrison, 2005). Os carbonatos representam a fração inorgânica do conteúdo em carbono do aerossol. Em zonas urbanas europeias, o carbono elementar (EC) e o carbono orgânico (OC) têm uma contribuição que pode variar entre 25-40% de PM_{10} e 30-50% do $PM_{2.5}$ (Putaud et al., 2004; Putaud et al., 2010; Querol et al., 2008a; Querol et al., 2004c).



Fonte: Nunes et al. (2010)

Figura 1.2. Esquema da composição do carbono atmosférico.

O EC é emitido diretamente e pode ter origem tanto antropogénica como natural. O EC é abundante na queima de combustíveis fósseis e de biomassa (Bond et al., 2007; Gillies e Gertler, 2000; Jiang et al., 2005). O EC tem sido utilizado como traçador na exposição de gases resultantes da combustão a diesel (Fruin et al., 2004) e devido à sua porosidade pode absorver uma grande variedade de compostos químicos, como por exemplo os hidrocarbonetos poliaromáticos (PAHs) (Jiang et al., 2005).

O OC pode ter origem numa grande variedade de fontes. Pode ser emitido diretamente (OC primário) ou pode resultar da condensação de gases orgânicos de baixa volatilidade na atmosfera (OC secundário) (Figura 1.2). As fontes de OC não são totalmente conhecidas, especialmente a fração formada por processos atmosféricos secundários. Destacam-se como fontes primárias de OC os processos de combustão, material biológico, o solo, a poeira de estrada, e outros. Os aerossóis orgânicos secundários (SOA) podem representar mais de 90% do OC, mesmo em áreas urbanas (Gelencsér et al., 2007). Tem sido demonstrado que uma fração significativa do OC é formada por compostos solúveis em água (WSOC) (Pathak et al., 2011).

Os processos de combustão (trânsito rodoviário, processos industriais, etc.) são as principais fontes antropogénicas de partículas carbonadas primárias (Li et al., 2012b), sendo o OC e EC os principais componentes das partículas atmosféricas emitidos pelos veículos (a diesel e a gasolina) (Pio et al., 2013).

Não existe nenhum método disponível para distinguir entre compostos primários e secundários, pelo que são normalmente utilizados métodos indiretos para identificá-los (Castro et al., 1999; Pio et al., 2011). A formação de SOA aumenta quer os níveis de OC ambiente quer o rácio OC/EC. Os valores dos rácios OC/EC de emissão primária superiores aos valores típicos associados à queima de combustíveis fósseis são uma indicação da formação de SOA (Cabada et al., 2004). No entanto, estimativas de SOA com base nestes rácios são muito variáveis, dependendo das fontes, estação do ano e localização (Khalil e Rasmussen, 2003).

O carbono na forma de carbonatos (principalmente carbonato de cálcio - CaCO_3 - e carbonato de magnésio - MgCO_3) ocorre, geralmente, como partículas sobre micrométricas em suspensão, provenientes do solo. Na maioria dos estudos, os carbonatos são negligenciados (Jankowski et al., 2008) devido ao seu tamanho e porque não existe uma técnica simples para determiná-los. Geralmente, são identificados por acidificação da amostra e determinados através do CO_2 libertado. No entanto, em determinadas regiões e/ou sob certas condições atmosféricas, as

concentrações de carbonatos em aerossóis podem ser significativas (Karanasiou et al., 2010; Querol et al., 2009b). Recentemente, Karanasiou et al. (2010) tentaram identificar e quantificar os carbonatos, por meio de protocolos de análise térmica/ótica.

1.3.2. Poeira Mineral

A poeira mineral é o principal componente do PM total presente na atmosfera, com uma taxa de emissão anual global que varia entre 1018 e 2073 Tg/ano (Engelstaedter et al., 2006), o que corresponde a 44% das emissões globais terrestres (Lozano, 2010).

O número crescente de artigos de revisão sobre o transporte e o impacto da poeira mineral demonstra o interesse neste assunto (Formenti et al., 2011; Maher et al., 2010; Rodríguez et al., 2012; Schulz et al., 2012; Shao et al., 2011). A identificação de fontes de poeiras é importante devido à variação espacial na composição química destas. A identificação detalhada das fontes de poeiras é importante não só do ponto de vista de saúde pública, mas também pelas mudanças climáticas regionais (Prasad et al., 2010). De todas as fontes de material da crosta, as áreas localizadas entre o Norte da África, Médio Oriente e Ásia Central são as mais importantes, representando 71% da massa total de aerossol da Terra. O continente africano parece ser a região de produção mais ativa de poeira, contribuindo com cerca de 51% da taxa total global. (Alonso-Pérez et al., 2012). Sob certas situações sinóticas, as massas de ar provenientes de África, com elevada carga de aerossóis minerais, também atingem frequentemente a Península Ibérica. Em Madrid, a poeira mineral representa uma contribuição significativa para os níveis diários de PM₁₀ (Salvador et al., 2013; Salvador et al., 2008). Nas cidades espanholas, a quantidade de matéria mineral em PM₁₀ medido é muito maior que nos países da Europa mais a norte. Viana et al. (2007) verificaram que 33% do PM₁₀ total em Barcelona tinha origem em poeiras africanas, enquanto em Ghent, Bélgica, a fração mássica era apenas 9%. O mesmo acontece em zonas rurais onde a proporção de matéria mineral no PM₁₀ atinge os 21-30% no sul da Europa, 5-15% na Europa central e 2-5% no norte da Europa (Querol et al., 2009a).

Os principais constituintes do PM mineral são: o quartzo (SiO₂), a calcite (CaCO₃), a dolomite (CaMg(CO₃)₂), minerais argilosos, principalmente a caulinita (Al₂Si₂O₅(OH)₄), a illita (K(Al,Mg)₃SiAl₁₀(OH)), a esmectita ((Na,Ca)Al₄(Si,Al)₈O₂₀(OH)₄·2H₂O) e a paligorskita

(Mg,Al)₅(OH)₂[(Si,Al)₄O₁₀]₂·8H₂O e feldspatos como a microclina/ortóclase (KAlSi₃O₈) ou a albita/anortita (Na,Ca)(AlSi₃O₈). Em menor quantidade podem ser encontrados o carbonato de cálcio (CaSO₄·2H₂O) e os óxidos de ferro (Fe₂O₃) (Salvador, 2004).

As emissões locais de poeira mineral têm, na sua maioria, origem em atividades antropogénicas. Estas podem adquirir grande importância em áreas urbanas, em particular, devido a construções e demolições, mas também devido a abrasão do pavimento (Amato et al., 2009a; Moreno et al., 2013; Norman e Johansson, 2006; Thorpe e Harrison, 2008). A mistura de partículas minerais (da abrasão do pavimento e poeiras depositadas no pavimento), de partículas carbonáceas (do desgaste de pneus e das emissões dos veículos depositados na estrada) e os metais (Fe, Cu, Sb, Ba dos travões, Ti, Rb, Sr do pavimento, e Zn de pneus) são os principais constituintes da poeira associada ao tráfego automóvel (Lozano, 2010). Outras fontes antropogénicas importantes de aerossóis minerais são as atividades industriais que envolvem a extração, o manuseamento, o transporte e a transformação ou produção de material mineral.

Estas partículas caracterizam-se pela sua granulometria grosseira. A emissão de partículas de origem mineral depende da superfície do solo, da humidade e da cobertura vegetal, entre outros fatores (Calvo et al., 2013).

1.3.3. Aerossol marinho

O aerossol marinho (ou *spray* do mar - combinação de sal marinho inorgânico e da matéria orgânica) representa o segundo tipo de partículas com emissões mais abundantes: 38% das emissões globais; e numa escala local/regional continental o aerossol marinho raramente é superior a 5% da concentração de PM₁₀ no ar ambiente (Lozano, 2010). Na Europa, mesmo nos casos em que cerca de 95% da massa total dos aerossóis marinhos está na fração grosseira, o sal marinho no PM_{2,5} varia entre menos de 1% (em áreas continentais remotas) e 11% (zonas Atlânticas) (Squizzato et al., 2013). O aerossol marinho contribui de forma significativa para o balanço radiativo terrestre e para os ciclos biogeoquímicos, com impactos nos ecossistemas e também sobre a qualidade do ar na região (O'dowd e Leeuw, 2007). As concentrações de *spray* marinho numa determinada região dependem da proximidade da costa e da meteorologia.

Muitos dos estudos são focados principalmente na fração do aerossol marinho orgânico, na sua origem biogénica, nas possíveis fontes e os mecanismos responsáveis pelas elevadas concentrações de compostos orgânicos observados na fração de tamanho submicrométrica (Rinaldi et al., 2010).

As partículas de aerossol marinho, tal como a poeira mineral, têm na sua maioria origem natural. O aerossol marinho pode derivar tanto de processos primários como secundários, e pode ser transportado através de grandes distâncias (Gantt e Meskhidze, 2013). A produção de aerossóis primários deriva da interação do vento com a superfície do oceano ou das ondas nas áreas costeiras o rebentamento de uma bolha de ar no oceano pode produzir até 10 partículas de aerossol marinho com DA de 2-4 μm (*Jet drops*), assim como, várias centenas de partículas com DA submicrométrico (*Film drops*). Este aerossol afeta, principalmente, a fração grosseira (a maior parte da massa está presente na fração maior do que 2,5 μm) (Calvo et al., 2013).

A composição química do aerossol marinho depende da sua origem (águas dos mares e oceanos) e consequentemente, das relações entre os principais elementos presentes na água dos oceanos: Cl^- , Na^+ , SO_4^{2-} , Br^- , HCO_3^- , Mg^{2+} , Ca^{2+} , e K^+ . O principal componente é o NaCl seguido por MgCl_2 , Mg_2SO_4 , ou Na_2SO_4 (Lozano, 2010).

Os compostos orgânicos voláteis biogénicos (BVOCs), emitidos pela superfície do mar ou pelos seus produtos de oxidação, podem ser envolvidos na formação de novas partículas através de processos de nucleação de aglomerados estáveis de tamanho entre 0,5-1 nm. Estes aglomerados podem crescer para tamanhos maiores através de processos de condensação/coagulação. Os BVOCs e os produtos de oxidação relacionados podem também condensar-se nas partículas e gotículas pré-existent, contribuindo assim para a massa de partículas (Rinaldi et al., 2010). O componente SOA mais conhecido do aerossol marinho é o ácido metano sulfónico (MSA), resultante da oxidação atmosférica de sulfureto de dimetilo (DMS) (Gantt e Meskhidze, 2013). Meskhidze e Nenes (2006) referiram outro processo de formação, envolvendo o isopreno biogénico como precursor. As elevadas concentrações observadas de matéria orgânica oxidada em aerossol marinho permanecem em grande parte inexplicadas, sugerindo a existência de outros processos de formação e que se devem considerar componentes SOA alternativos e também emissões primárias. Alguns estudos mostram que os oceanos são fontes importantes de elementos como o Cu, V e Zn (Lozano, 2010).

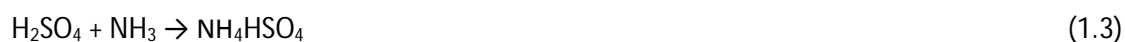
1.3.4. Compostos inorgânicos secundários

Os compostos inorgânicos secundários são formados na atmosfera a partir de gases precursores (SO_2 , NH_3 e NO_x) através da conversão gás-partícula. Os principais compostos inorgânicos secundários na matéria particulada são o sulfato (SO_4^{2-}), o nitrato (NO_3^-) e o amónio (NH_4^+). Na Europa, o sulfato e o nitrato não marinho contribuem para uma grande parte da massa do $\text{PM}_{2.5}$, variando entre 11% e 35% e 1% e 24%, respetivamente (Squizzato et al., 2013). Os compostos inorgânicos secundários representam cerca de 5% das emissões/produção globais planetárias. No entanto, numa escala local/regional podem representar até 30-40% da concentração em massa de PM_{10} (Lozano, 2010).

Os sulfatos são formados a partir do dióxido de enxofre (SO_2), o qual pode ter origem natural (através de emissões vulcânicas e compostos com enxofre provenientes da crosta terrestre ou dos oceanos) ou antropogénica (principalmente através de processos de combustão de materiais fósseis). O SO_2 pode ser oxidado na atmosfera dando origem à formação de ácido sulfúrico (H_2SO_4), na fase gasosa:



De seguida ocorre o processo de neutralização. Se o amoníaco (NH_3) está disponível, o H_2SO_4 reage instantânea e irreversivelmente, formando sulfato de amónio ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$) sobre a superfície da partícula:



O H_2SO_4 que se forma também pode reagir em menores proporções com o carbonato de cálcio (CaCO_3) e com o cloreto de sódio (NaCl) e originar sulfato de cálcio (CaSO_4) e de sódio (Na_2SO_4), respetivamente.

Depois do NH_3 atmosférico ter neutralizado o H_2SO_4 , o restante pode então combinar-se com o HNO_3 para formar o NH_4NO_3 . As reações que se seguem ocorrem principalmente na fase gasosa e na fase líquida:



Em contraste com o $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, cuja formação é rápida e irreversível, o NH_4NO_3 é um composto semi-volátil que se forma sobre a superfície do aerossol em equilíbrio com os precursores gasosos:



Este equilíbrio depende da temperatura e da humidade do ambiente atmosférico (Hinneburg et al., 2009). Como foi referido, o HNO_3 resulta principalmente da oxidação do dióxido de azoto (NO_2) e este, além de ser neutralizado e transformado em NH_4NO_3 , também pode ser transformado em nitrato de sódio ou cálcio (Harrison e Pio, 1983).

1.3.5. Compostos orgânicos

Os compostos orgânicos são uma fração substancial do aerossol atmosférico, especialmente na fração fina (He et al., 2006a). No entanto, apenas uma pequena fração (<20%) tem sido identificada ao nível molecular, e alguns compostos orgânicos têm sido utilizados, com sucesso, como marcadores moleculares na identificação de fontes de poluição de PM na atmosfera (Li et al., 2010). Por exemplo, os rácios de diagnóstico de alcanos (*n*-alcanos) podem indicar se esses compostos foram produzidos a partir da queima de combustíveis fósseis ou através da libertação de ceras epicuticulares de plantas superiores (Li et al., 2012a; Wang et al., 2009). A toxicidade é outra característica dos aerossóis orgânicos que levou ao aumento da preocupação sobre as suas fontes e concentrações; os hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (PAHs), por exemplo são mutagénicos e carcinogénicos para os humanos (Wang et al., 2011; Xie et al., 2009). Durante os últimos anos, a fração orgânica dos aerossóis tem sido amplamente analisada e, como resultado, um maior número de espécies foi identificada (Agarwal et al., 2010; Alves et al., 2010b; Kourtchev et al., 2008; Ladji et al., 2010)

Em aerossóis ambientais, os alcanos lineares (*n*-alcanos) são uma classe importante de compostos orgânicos, e a distribuição de homólogos pode indicar diferentes fontes de poluição (He et al., 2006b). As principais fontes antropogénicas de *n*-alcanos são a queima de combustíveis fósseis, os

resíduos de petróleo, a queima de biomassa, as emissões da confecção de alimentos e o fumo de cigarros. Enquanto as emissões biogénicas incluem partículas de ceras epicuticulares das folhas de plantas vasculares, a suspensão direta de pólen, fungos, bactérias e algas e processos de combustão natural como os fogos e as erupções vulcânicas (Bi et al., 2005; Bi et al., 2002; Brown et al., 2002; Dutton et al., 2010; Harrison e Yin, 2010; Pey et al., 2010a; Vicente et al., 2012). Devido à estabilidade e não volatilidade dos alcanos provenientes da cera de plantas, estes são úteis na identificação de aerossóis transportados a longas distâncias. Os alcanos também têm impacto negativo na saúde humana. Por exemplo, os *n*-alcanos com mais de 16 carbonos podem lesar a pele, e mesmo causar cancro da pele (Li et al., 2010).

Os PAHs são poluentes que se encontram no meio ambiente como resultado de uma série de atividades antropogénicas (como a queima de matéria orgânica), mas também devido a atividades naturais (como erupções vulcânicas, fogos florestais alguns processos biogénicos, etc. (Gupta et al., 2011), resultando em emissões anuais globais superiores a 500 Gg (estimativa para 2004 por Zhang e Tao (2009)). Devido às suas propriedades tóxicas, mutagénicas e carcinogénicas, 16 PAHs foram identificados como poluentes prioritários pela *United States Environmental Protection Agency* (USEPA). O mais tóxico de todos os PAHs é o benzo[a]pireno (BaP), de acordo com a 4^a Diretiva Filha para a Qualidade do Ar (Diretiva 2004/107/EC), o valor da média anual não deve exceder 1 ng m⁻³ (Slezakova et al., 2013).

Métodos estatísticos, como a análise fatorial (FA), a análise de componentes principais (PCA), balanço químico de massas (CMB) e, ultimamente, a factorização positiva de matrizes (PMF), têm sido utilizados com o único objetivo de identificar e quantificar as fontes de material particulado. No entanto, devido ao tempo e esforço necessários para coletar uma série de medições detalhadas e incertezas associadas, à exceção dos USA, poucos estudos têm realizado uma metodologia de quantificação de fontes incorporando dados de marcadores moleculares orgânicos (Bullock et al., 2008; Perrone et al., 2012; Sheesley et al., 2007).

1.3.6. Metais

Os metais são constituintes vestigiais importantes do aerossol atmosférico, não só devido à sua toxicidade, mas também porque podem ser traçadores específicos de fontes de emissão (Thorpe e Harrison, 2008). Muitos de metais traçadores e compostos metálicos são prejudiciais para o corpo humano (Kampa e Castanas, 2008).

Os automóveis são responsáveis pela emissão de vários elementos em pequenas concentrações para a atmosfera, através do desgaste dos travões e dos pneus. O desgaste mecânico de componentes dos veículos emite partículas com vestígios de elementos como o Sr, Cu, Mo, Ba, Cd, Cr, Mn e Fe (Garg et al., 2000; Thorpe e Harrison, 2008). Outros elementos traçadores, tais como K, Br ou Cl, são provenientes do motor. Trang e Byeong-Kyu (2011) demonstraram que fatores como o volume de tráfego, a dispersão atmosférica, a frequência de travagem e a velocidade do veículo podem afetar os níveis de contaminação por metais pesados.

As emissões industriais, tais como as que resultam de processos de fundição, contêm essencialmente partículas finas, sendo a maior parte formada através da condensação de vapores quentes. Apesar da composição química das partículas variar em função do tipo de indústrias que as emite, é sabido que a fundição de metais contribui para cerca de 50% do As, Cd, Cu e Zn e cerca de 40% do Sb e Se emitidos mundialmente (Pacyna et al., 1995). A combustão de carvão é a maior fonte antropogénica de Hg, Mo e Se e também uma fonte significativa de As, Cr, Mn, Sb e Tl (Pacyna et al., 1995). Os principais metais emitidos pelas incineradoras são o Zn, Sn, Pb, Mn, Hg, Cu e Cr, ainda que a contribuição destas unidades para a quantidade mundial emitida destes elementos seja reduzida (Nriagu, 1989).

1.4. Impactos do aerossol

A composição atmosférica mudou desde que os seres humanos vivem na Terra. A quantidade de gases condensáveis também se alterou devido à emissão antropogénica de dióxido de enxofre e de compostos orgânicos voláteis. Nos últimos dois séculos, a industrialização mundial aumentou

drasticamente a poluição de partículas no ar, em áreas urbanas. Além disso, devido ao transporte de longo alcance, as partículas do aerossol dispersas por milhares de quilómetros influenciam o balanço de radiação da Terra e o clima. Os aerossóis atmosféricos também afetam muitos aspetos na saúde humana. A massa de aerossóis e os seus componentes químicos tóxicos são conhecidos por terem ligações com problemas respiratórios crónicos e problemas cardiovasculares agudos. Os aerossóis também estão muito relacionados com problemas de redução de visibilidade, chuva ácida, e poluição urbana em muitos locais do mundo.

As partículas finas ($PM_{2,5}$) têm sido apontadas como um dos poluentes mais importantes na Europa. Entre 91 e 96 % dos europeus que vivem em cidades são expostos a níveis de $PM_{2,5}$ mais elevados do que os recomendados pela UE (Marshall, 2013). A atual regulamentação 2008/50/CE inclui, pela primeira vez, a obrigatoriedade de monitorização destas partículas devido aos seus efeitos na saúde. O valor limite de $20 \mu g m^{-3}$ deve ser atingido a 1 de janeiro de 2020 (E.C., 2008). A Organização Mundial de Saúde é mais rigorosa e recomenda a modificação da legislação da UE, uma vez que estudos recentes mostram associações entre $PM_{2,5}$ e a mortalidade para níveis inferiores a $10 \mu g m^{-3}$ anuais (W.H.O., 2013). O decréscimo das concentrações de PM_{10} de 70 para $20 \mu g m^{-3}$ também pode contribuir para uma redução em torno de 15% do número de mortes relacionadas com a má qualidade do ar (W.H.O., 2011). A informação detalhada de tudo o que está relacionado com os aerossóis (fontes, composição, tamanho, transporte, processos, interações, etc.) permite definir uma série de estratégias de controlo para reduzir as emissões deste poluente e minimizar o seu impacto.

1.4.1. Na saúde

Os efeitos dos diferentes poluentes atmosféricos na saúde traduzem-se no aparecimento ou agravamento de doenças respiratórias e cardiovasculares, particularmente na população mais vulnerável, como as crianças, idosos e indivíduos com problemas respiratórios.

A diferente composição de poluentes atmosféricos, a dose e o tempo de exposição e ainda o facto de que os seres humanos são normalmente mais expostos a misturas de poluentes do que apenas a uma substância, podem levar a diversos impactos na saúde humana. Uma permanente exposição a partículas poluentes contribui para o risco de desenvolvimento de doenças

cardiovasculares, respiratórias e cancro do pulmão. A exposição a poluentes provenientes de queimas de biomassa em lareiras ou fogões tradicionais aumenta o risco de pequenas infeções respiratórias agudas e de mortalidade nas crianças. A mortalidade em cidades com elevados níveis de poluição excede 15-20% em relação ao que se observa em cidades pouco poluídas (W.H.O., 2005). São atribuídos à má qualidade do ar ambiente cerca de 3% da mortalidade por doenças cardiopulmonares, cerca de 5% da mortalidade por cancro na traqueia, brônquios e pulmão e cerca de 1% da mortalidade por infeções respiratórias agudas em crianças com menos de cinco anos. Estes valores correspondem a aproximadamente 0,8 milhões (1,2%) de mortes prematuras, sendo que este fenómeno ocorre sobretudo nos países em desenvolvimento. No entanto, é relevante salientar que devido a limitações no banco de dados epidemiológicos, estas estimativas apenas consideram o impacto da poluição do ar sobre a mortalidade (anos de vida perdidos) e não a morbilidade (isto é, anos vividos com incapacidade) (W.H.O., 2006a).

Na Europa, os danos causados pela poluição atmosférica na saúde humana têm sido cada vez maiores, sendo responsáveis por 310 000 mortes prematuras por ano (mais do que as mortes causadas por acidentes rodoviários) e representam uma despesa para a economia europeia entre 427 a 790 mil milhões de euros por ano (E.U., 2012).

O tamanho, a forma, a densidade e a reatividade das partículas irá determinar a sua reação e o seu transporte no aparelho respiratório humano.

Estudos epidemiológicos mostraram que uma concentração mássica de aerossol elevada está associada a um aumento da mortalidade e a outros efeitos graves para a saúde, ligados à exposição a partículas com diâmetros inferiores a 10 μm (Borm et al., 2004; Curtis et al., 2006; Ito et al., 2011; Lipmann, 2007; Mitchell et al., 2010; Ostro et al., 2007; Pope et al., 2009; Pope et al., 2002; Pope et al., 2004; Pope e Dockery, 1999; Rai, 2011b; Rai, 2011a; Zeger et al., 2008). As partículas poluentes estão associadas a efeitos adversos no sistema respiratório. Além disso, as partículas com AD <2,5 μm têm impactos sobre a saúde ainda mais nocivos. Esta associação é mais evidente nas partículas finas que derivam da queima de combustíveis fósseis, cujas características físicas e químicas têm maior impacto na saúde humana porque quando inaladas penetram mais profundamente do que as PM₁₀ e podem atingir os alvéolos do pulmão. Também foram estabelecidas ligações com o cancro de pulmão e aumento das taxas de mortalidade cardiovascular. As crianças representam um grupo particularmente sensível à poluição do ar, uma vez que os seus pulmões, bem como o sistema imunitário ainda não estão completamente

desenvolvidos, quando comparados com um adulto. Os registos globais mostram que o PM abaixo de 2,5 µm provoca 3% de mortalidade por doença cardiopulmonar, 5% da mortalidade por cancro de traqueia, brônquios e pulmão, e 10% da mortalidade por infeções respiratórias agudas em crianças menores de cinco anos (Rai, 2013). As partículas finas tendem a depositar-se na periferia dos pulmões, especialmente nos brônquios e nos alvéolos, cuja remoção é muito lenta. As partículas ultrafinas (<100 nm) podem causar inflamações que provocam doenças nos alvéolos pulmonares e aumentam a coagulação do sangue. Este processo pode explicar o aumento no número de mortes associadas a problemas cardiovasculares em episódios de poluição urbana (Almeida, 2004). Estudos epidemiológicos também mostram que as partículas ultrafinas do aerossol em concentrações elevadas aumentam o risco de mortalidade e morbilidade (Fuller et al., 2012). Componentes específicos, tais como a fuligem, certos compostos orgânicos, ou metais também aumentam o risco de doenças (Jacobson, 2001; Kampa e Castanas, 2008; Ostro et al., 2007). As partículas frescas de fuligem são particularmente reativas à superfície e podem transportar compostos cancerígenos, tais como os PAHs (Highwood e Kinnersley, 2006).

Jalava et al. (2007) concluíram que os níveis elevados de PM grosseiro produzem efeitos de carácter inflamatório muito mais elevados do que para as frações mais finas. Estas partículas têm maior probabilidade de serem depositados na região dos brônquios (Schins et al., 2004; Schwarze et al., 2007). Alguns estudos mostram que o PM grosseiro proveniente da ressuspensão de pó da estrada, do desgaste mecânico dos travões e degradação dos pneus, e abrasão do pavimento, têm um efeito inflamatório muito maior do que o das outras frações de tamanho, possivelmente devido à toxicidade dos metais, e por isso é associado à mortalidade cardiovascular e cerebrovascular (Gustafsson et al., 2008; Pérez et al., 2009). A mortalidade diária e os internamentos hospitalares devidos a causas cardiovasculares aumentam durante os episódios de intrusão de poeira do Sara (Middleton et al., 2008; Pérez et al., 2008; Tobías et al., 2011).

1.4.2. No clima

O aerossol atmosférico desempenha um papel importante nas alterações climáticas globais e regionais, uma vez que pode dispersar ou absorver diretamente a radiação solar, influenciando o balanço radiativo atmosférico. Vários tipos de aerossóis (sulfato, aerossol carbonáceo, poeira mineral e sal marinho) podem contribuir para estes efeitos sobre o clima.

Dependendo da composição química e do índice de refração os aerossóis podem dispersar ou absorver a radiação solar. Ocorre um efeito de arrefecimento, se uma fração da radiação solar incidente é dispersa e volta para o espaço, e ocorre um efeito de aquecimento se a radiação é absorvida pelas partículas. As partículas de EC têm uma elevada capacidade de absorção de radiação (Jacobson, 2001; Koch et al., 2007; Quinn et al., 2008) e dependendo da dispersão da radiação emitida pela superfície, tem um efeito direto sobre o equilíbrio radioativo atmosférico, quer negativo (de arrefecimento) quer principalmente no sentido positivo (de aquecimento), (Harrison e Yin, 2008; Rose et al., 2006). Estima-se que o EC pode ser a causa de mais de metade do aquecimento do Ártico, observado desde 1890 (Shindell e Faluvegi, 2009).

A nuvem de gotículas também dispersa e absorve radiação solar, dependendo do seu tamanho, da quantidade e do tipo de material absorvente incorporado. A presença de poeira mineral pode exercer uma ação indireta no clima, induzindo modificações no albedo das nuvens, no número de núcleos de condensação de nuvens (CCN) e núcleos de gelo (IN), no tempo de vida das nuvens e na frequência da precipitação (Lozano, 2010). A poeira mineral é o principal IN natural e, consequentemente, para além de ter efeitos diretos na radiação (Redmond et al., 2010), pode ter também um efeito indireto no arrefecimento (I.P.C.C., 2007). Existe também um efeito semidirecto que descreve o impacto dos aerossóis capazes de absorver radiação sobre a cobertura de nuvens.

1.4.3. Na visibilidade

A perda de visibilidade é o impacto mais notório da poluição do ar, podendo ser considerada um indicador visual da qualidade ambiental em áreas urbanas.

As partículas têm sido muitas vezes identificadas como a causa predominante de extinção de luz em áreas urbanas (Han et al., 2013). Vários estudos têm demonstrado que o tamanho, a composição química e a concentração mássica dos aerossóis podem afetar substancialmente a visibilidade (Bäumer et al., 2008; Cheng et al., 2011; Singh e Dey, 2012). As partículas finas (PM_{2,5}) são consideradas as principais responsáveis pela dispersão da luz visível e diminuição da visibilidade. Espécies higroscópicas, como o sulfato e o nitrato, podem aumentar a capacidade de absorção de água pelo aerossol, levando a um aumento de tamanho em condições de elevada

humidade e, conseqüentemente, a uma maior dispersão de luz e à deterioração da visibilidade (Chen et al., 2013).

Geralmente, a visibilidade varia entre 10 e 100 km; no entanto, esta pode diminuir para alguns metros em zonas urbanas de fundo poluídas com elevadas concentrações de partículas antropogénicas (Lozano, 2010).

1.4.4. Na degradação dos materiais de construção

A interação de partículas atmosféricas com a superfície de materiais de construção que se encontram expostos à atmosfera, como o cimento e as estruturas metálicas de edifícios e monumentos, produz a sua deterioração (por exemplo, o escurecimento das fachadas). Os impactos da poluição do ar podem acarretar potenciais perdas dessas estruturas e consequências negativas a nível estético, económico e de segurança (Slezakova et al., 2011). Slezakova et al. (2011) mostraram que o tráfego automóvel é responsável pelo enegrecimento de muitos monumentos, uma vez que os principais constituintes das crostas negras são os PAHs.

Nas zonas costeiras, existe uma elevada interação entre o aerossol marinho e as edificações. A maioria dos sais marinhos interage com os diversos materiais de construção, provocando o seu envelhecimento ou acelerando a sua degradação, através de processos físicos ou químicos. O mecanismo preponderante depende das características do material em causa (Fonseca, 2012).

1.4.5. Nos ecossistemas

As partículas atmosféricas podem interagir diretamente com os ecossistemas marinhos e terrestres. Estes são afetados quer pela deposição seca, quer pela deposição húmida.

A incorporação de espécies ácidas em gotas de chuva (deposição húmida de partículas atmosféricas) é chamada chuva ácida. A chuva ácida pode reagir com os nutrientes do solo, impedindo a sua absorção pelas plantas. Pode também dissolver metais potencialmente tóxicos (como por exemplo, o alumínio), facilitando a sua absorção. Estudos realizados sobre a chuva

ácida demonstraram que a acidificação dos ecossistemas perturba o seu funcionamento (Chen et al., 2012b; Wang et al., 2010). A deposição de nitrato contribui para a eutrofização de lagos e águas superficiais, com impactos negativos nos ecossistemas aquáticos. Por outro lado, a deposição de poeiras provenientes dos desertos pode atuar como um fertilizante, fornecendo nutrientes (K, N, Fe, P ou Ca) e exercendo, assim, uma influência benéfica para os ecossistemas marinhos e terrestres (Coz et al., 2011).

1.5. Estudos prévios

Têm sido realizados muitos estudos sobre as distribuições de tamanhos dos aerossóis quer em ambiente rural, quer urbano, tendo o tráfego rodoviário como a principal fonte de partículas ultrafinas (Chrysikou e Samara, 2009; Đorđević et al., 2012; Duarte et al., 2008; Gietl et al., 2008; Harrison e Jones, 2005; Hauck et al., 2004; Ketzel et al., 2004; Koponen et al., 2001; Molnár et al., 2002; Řimnáčová et al., 2011; Rodríguez et al., 2007; Salam et al., 2012; Tuch et al., 2003; Wang et al., 2009; Wichmann et al., 2000; Yu e Yu, 2012; Zhou et al., 2004). Uma vez que as partículas ultrafinas foram relacionadas com efeitos de saúde mais importantes do que os provocados pelas partículas mais grosseiras (Wichmann et al., 2000), os estudos de distribuição de partículas por tamanhos começaram a ganhar mais interesse. A monitorização da concentração total de partículas ultrafinas não é exigida pela Diretiva atual de qualidade do ar (2008/50/EC). No entanto, a Organização Mundial de Saúde (W.H.O., 2006b) recomenda esta medição como um possível parâmetro de qualidade do ar em estudos epidemiológicos.

Existem também muitos estudos sobre concentrações de PM e especiação apenas em áreas urbanas (Calvo et al., 2008; Richard et al., 2011; Vecchi et al., 2008) e em áreas urbanas de fundo (Favez et al., 2008; Minoura e Takekawa, 2005; Sillanpää et al., 2006; Viana et al., 2006). Recentemente, uma série de trabalhos têm relatado a estimativa da contribuição das emissões do tráfego para o PM em áreas urbanas (Aldabe et al., 2011; Bukowiecki et al., 2010; Dongarrà et al., 2010; Gianini et al., 2012; Jones et al., 2008; Mooibroek et al., 2011; Oliveira et al., 2010; Querol et al., 2008c; Terzi et al., 2010; Yan et al., 2009). Muitos destes estudos focam-se apenas no PM₁₀ e PM_{2.5}. As contribuições de trânsito têm origem local e direta, e uma das dificuldades de quantificar estas contribuições é separar as emissões de não exaustão induzidas pelo tráfego (o desgaste da estrada, o desgaste dos pneus e travões) de outras fontes de poeira.

Também já foram realizados alguns estudos de intercomparação de níveis e composição de PM em áreas urbanas e em fundos regionais e remotos dentro da mesma área geográfica (Aldabe et al., 2011; Harrison et al., 2012; Hueglin et al., 2005; Minguillón et al., 2012; Perrino et al., 2008; Pey et al., 2010b; Querol et al., 2004b; Querol et al., 2004c; Querol et al., 2008c; Yin e Harrison, 2008) que podem ser muito úteis para identificar e quantificar fontes de poluentes locais e externas, especialmente se os vários tamanhos de PM são avaliados simultaneamente.

Estudos realizados em túneis envolvem a medição de poluentes emitidos pelos veículos que circulam no seu interior e a sua correlação com o fluxo de tráfego (Hueglin et al., 2006; Jamriska et al., 2004). Ao longo dos anos, têm sido utilizadas várias abordagens no estudo e na avaliação direta das emissões de veículos rodoviários, como os testes realizados no laboratório por dinamómetros (Maricq et al., 1998; Pelkmans e Debal, 2006), ou por meio de laboratórios móveis que seguem um veículo ou por amostragem na estrada, que medem o aerossol específico e as emissões de gases dos veículos (Giechaskiel et al., 2005; Vogt et al., 2003). Os testes realizados por dinamómetros permitem o máximo controlo de condições experimentais; no entanto, estes podem refletir inadequadamente as emissões reais de tráfego, apresentando dificuldades em medir as emissões que não são emitidas pelo escape. Uma alternativa aos ensaios por dinamómetros são os estudos realizados em túneis rodoviários. Ao contrário dos estudos realizados em áreas abertas, os estudos em túneis permitem tirar partido das condições de circulação de ar bem definidas, podendo assim ser obtidos níveis médios absolutos de emissão, em vez de estimativas baseadas nas concentrações de CO e CO₂. Contudo, estes estudos podem não ser típicos de uma condução urbana real, uma vez que os túneis são normalmente atravessados em condições estáveis/controladas. Um benefício adicional de estudos realizados em túneis relaciona-se com o facto de poderem abranger não só as emissões de gases de escape, mas também do desgaste dos travões e dos pneus, e as emissões de partículas secundárias provenientes de transformações químicas dentro do túnel. Uma desvantagem notável destes estudos é a dificuldade de dividir as emissões para as diferentes classes de veículos, a menos que o túnel tenha distintas vias para cada uma delas (Geller et al., 2005). Além disso, os efeitos da velocidade do vento que é induzido no túnel, devido ao movimento de veículos pesados, podem afetar a resistência ao movimento dos veículos (Corsmeier et al., 2005). Já foram realizados muitos estudos em túneis (Ancelet et al., 2011; Fabretti et al., 2009; Gillies et al., 2001; Grieshop et al., 2006; He et al., 2006b; Hung-Lung e Yao-Sheng, 2009; Jiménez et al., 2010; Kavouras et al., 1999; Lai e Peng, 2011; Laschober et al., 2004; Lawrence et al., 2013; Mancilla e Mendoza, 2012;

Sternbeck et al., 2002; Zhu et al., 2002), mas nenhum deles representa as condições dos países do Sul da Europa.

1.6. Objetivos

Dado que a Diretiva Europeia 2008/50/EC para a qualidade do ar, atualmente em vigor, requer o controlo de PM_{10} e $PM_{2,5}$, a maior parte dos estudos têm sido direcionados a estes componentes particulados em áreas urbanas (Aldabe et al., 2011; Calvo et al., 2008; Eeftens et al., 2012; Hueglin et al., 2005; Lazaridis et al., 2008; Minguillón et al., 2012; Moreno et al., 2013; Oliveira et al., 2010; Putaud et al., 2004; Puxbaum et al., 2004; Querol et al., 2004b; Salvador et al., 2012; Sillanpää et al., 2006). Por outro lado, os estudos de PM_1 são muito escassos, e os dados disponíveis são geralmente medidos utilizando técnicas que não são validadas por métodos normalizados (por exemplo, os contadores de partículas óticas). Já existem tecnologias gravimétricas de medição disponíveis para realizar medições de precisão de PM_1 (muito semelhantes às utilizadas para a monitorização de $PM_{2,5}$ ou PM_{10}). No entanto, as séries de dados de PM_1 são muito escassas (Ariola et al., 2006; Lozano, 2010; Morawska et al., 2008; Spindler et al., 2004; Vecchi et al., 2008; Vecchi et al., 2004; Yin e Harrison, 2008). O PM_1 é considerado por muitos investigadores como a fração fina de PM. Muitos dos seus componentes estão associados a fontes de combustão e podem ter graves efeitos na saúde. Consequentemente, séries longas de dados da monitorização do PM_1 são de grande interesse para avaliar os níveis de concentração e as propriedades e variabilidade da fração fina do aerossol.

Um estudo contínuo e detalhado da especiação das frações PM_1 e $PM_{0,5}$ é necessário para obter dados significativos para que se possa entender a composição, as principais propriedades e as importantes fontes destas frações, bem como o possível impacto que têm na saúde. Muitos dos estudos realizados mostram que o impacto na saúde do $PM_{2,5}$ é mais relevante do que a de PM_{10} (Dockery e Stone, 2007; Miller et al., 2007), mas existem poucos dados disponíveis sobre frações mais finas. Contudo, uma intercomparação quantitativa da especiação de PM_{10} , $PM_{2,5}$, PM_1 e $PM_{0,5}$ simultaneamente medidos no mesmo local pode ser útil para avaliar as fontes e processos que influenciam cada fração do PM.

Como na maioria das capitais europeias, Madrid e Lisboa apresentam altos níveis de poluentes

atmosféricos causados principalmente pelas emissões de veículos. Em ambas as cidades, os valores-limite diários das partículas do ar são frequentemente ultrapassados, com consequências importantes ao nível da poluição do ar e óbvios impactos negativos sobre a saúde humana. Assim, é de extrema importância a avaliação dos potenciais efeitos dos aerossóis atmosféricos no ambiente e na saúde humana, o que requer uma detalhada caracterização física e química das partículas - dimensão, composição e distribuição dos constituintes químicos pelas diferentes frações granulométricas. O estudo detalhado das partículas nos diferentes tamanhos num túnel poderá servir de referência, uma vez que tem como única fonte emissora de poluentes atmosféricos os veículos.

Assim, o objetivo principal deste estudo consiste na avaliação das fontes de partículas na atmosfera em duas cidades diferentes da Península Ibérica e num túnel, com base na determinação de alguns compostos químicos importantes. De seguida, são descritos mais detalhadamente os objetivos específicos deste trabalho:

- Caracterizar quimicamente as partículas do aerossol de duas cidades com características distintas - uma grande área metropolitana continental (Madrid) e outra com forte influência marítima (Lisboa).
- Avaliar as tendências gerais, a variabilidade nas concentrações e composição entre dias da semana/fim de semana e comportamentos sazonais nos diferentes tamanhos de PM.
- Ajudar no desenvolvimento de perfis de emissão atualizados, especialmente para emissões rodoviárias, de forma a melhor interpretar e quantificar as contribuições desta importante fonte de poluição na Península Ibérica com base em medições realizadas num túnel representativo (Marquês de Pombal, Lisboa).
- Determinar os rácios mínimos de carbono orgânico/carbono elementar (OC/EC) para cada gama de tamanho de partícula para diferenciar a fração de PM orgânico que é de origem primária (contribuição de veículos) daquela que é formada secundariamente.
- Estimar os riscos de saúde com base na carcinogenicidade dos PAHs detetados em Madrid.

O cumprimento destes objetivos irá fornecer informações muito valiosas para o conhecimento da composição da PM por tamanhos e das fontes e dos processos de formação atmosféricos na Península Ibérica. Esta informação também é necessária para o estabelecimento de estratégias de

redução de poluentes atmosféricos, para melhorar os modelos climáticos e para apoiar estudos epidemiológicos.

Capítulo II – Procedimento e métodos experimentais

2.1. Locais de amostragem

2.1.1. Madrid

A capital espanhola representou um dos locais de amostragem e o centro de grande parte do trabalho focado nesta tese. Madrid localiza-se no centro da Península Ibérica, num extenso planalto, rodeada a noroeste por uma elevada cadeia montanhosa (Sierra de Guadarrama) e a nordeste e a oeste por montanhas de mais baixa altitude. A área metropolitana de Madrid tem 6,6 milhões de habitantes, e uma frota de mais de 4 milhões de veículos (cerca de 50% são a diesel), com tráfego muito intenso durante a semana (Gómez-Moreno et al., 2011).

Madrid é um exemplo de uma capital europeia, onde os aerossóis de origem industrial são pouco relevantes, mas os efeitos do tráfego intenso, combinados com um clima seco e continental, as intrusões de poeira do deserto do norte de África (Díaz et al., 2012) e a topografia desfavorável, podem criar uma poluição significativa do ar em toda a cidade, especialmente, quando ocorrem episódios anticiclónicos (Artiñano et al., 2003; Artiñano et al., 2004; Coz et al., 2010; Gómez-Moreno et al., 2011; Jiménez et al., 2010; Karanasiou et al., 2011; Karanasiou et al., 2012; Pujadas et al., 2000; Salvador et al., 2004).

Ao contrário do que sucede com as emissões de tráfego, em Madrid tem sido feito um esforço considerável na redução da combustão do carvão dentro da cidade. Durante o período 1999-2008, os sistemas de aquecimento residencial que utilizavam carvão foram reduzidos para metade (de 2097 para 1021) (Salvador et al., 2012). Até 2009, as concentrações médias anuais de As, um traçador das emissões da combustão de carvão, foram de $2,2 \text{ ng m}^{-3}$, diminuindo para $1,3 \text{ ng m}^{-3}$ em 2010 (Ayuntamiento, 2010). Este nível está muito abaixo do valor anual de 6 ng m^{-3} proposto pela UE para 2013 (Diretiva CE 107/2004). O valor da média anual é de certa forma comprometido, pelo facto de que a queima de carvão ocorre inevitavelmente no período do inverno. No entanto, dada a tendência para baixar, e atualmente, com concentrações médias de As dentro da média nacional para as cidades espanholas (Querol et al., 2007), pode concluir-se que o problema das emissões de carvão em Madrid tem diminuído bastante. As caldeiras de aquecimento de carvão têm sido substituídas por caldeiras a gás.

Em Madrid, foram identificados diferentes tipos de poeira mineral (carbonatos de cálcio, de silício e sódio) na fração mais grosseira ($PM_{2,5-10}$). A poeira mineral mais comum é o carbonato de cálcio com mais de 50% na fração $PM_{2,5-10}$. Este está diretamente ligado ao fluxo de tráfego, principalmente ao fim do dia, à hora de ponta, sugerindo como origem, a ressuspensão da poeira da estrada. A composição química da PM sugere que mineralogicamente é, na sua maioria, composta por calcite e argila, provenientes de obras e das estradas. A lavagem noturna da estrada (que ocorre, por exemplo, em Escuelas Aguirre todas as noite, que é um dos locais de amostragem visado nesta tese) reduz a quantidade de pó disponível para a ressuspensão da manhã seguinte (Karanasiou et al., 2011; Karanasiou et al., 2012). Durante 2010, o problema da poluição atmosférica relacionada com construção urbana no centro de Madrid foi crítico, uma vez que, esteve em curso um grande programa de obras rodoviárias e de reconstrução numa das artérias principais do centro de Madrid, que dista cerca de 400 m de Escuelas Aguirre. Neste mesmo ano, Escuelas Aguirre, teve uma concentração média anual no PM_{10} igual a $54 \mu g m^{-3}$ do NO_2 e os valores horários foram excedidos 33 vezes ($>200 \mu g m^{-3}$) sendo que permitido são 18 excedências (Moreno et al., 2013).

A Tabela 2.1 mostra as fontes de PM e de alguns dos poluentes gasosos mais relevantes registados no inventário da cidade de Madrid.

Tabela 2.1. Inventário das fontes poluentes (%) na cidade de Madrid.

Fonte	NOx	PM	CO	SOx	VOCs
Transportes	77	72,8	91,4	17,3	33,2
Combustão não industrial (caldeiras residenciais, etc.)	6,5	13,2	5,4	68,5	
Combustão industrial	5,7		2,1	7,4	
Outros tipos de transporte e maquinaria móvel	7,1	5,5			
Solventes e outros produtos					53,2

Fonte:

<http://www.mambiente.munimadrid.es/opencms/opencms/calair/ContaAtmosferica/portadilla.html>, Janeiro 2013

Salvador et al. (2012) mostraram que durante o período de 1999 a 2008 houve uma tendência estatisticamente significativa para a queda das concentrações de SO_2 , NOx, CO e $PM_{2,5}$ em locais de tráfego intenso, zonas urbanas e urbanas de fundo de Madrid. No entanto, não foi detetada nenhuma tendência estatisticamente significativa nas concentrações de PM_{10} e NO_2 nos locais urbanos. Estas tendências, nas concentrações de poluentes, foram atribuídas a uma redução na área metropolitana de Madrid quer das emissões de queima de carvão residencial quer às

mudanças na composição da frota de veículos (redução do número de veículos a gasolina e a substituição de veículos antigos, principalmente por veículos a diesel). Como consequência, a concentração de compostos carbonosos e SO_4^{2-} na PM têm vindo a reduzir, dando origem a um decréscimo notável na concentração média de $\text{PM}_{2,5}$ (39%) na área urbana. Também neste período, na fração grosseira, a redução da contribuição da poeira mineral foi menos pronunciada (13% nas PM_{10}). Ao contrário, as concentrações de NO_3^- aumentaram (17% nas PM_{10} e 12% nas $\text{PM}_{2,5}$). A estratégia de redução de emissões focadas apenas no tráfego rodoviário e na queima de carvão residencial, podem ser insuficientes na redução do número de dias que excedem o valor limite diário (DLV) de PM_{10} , na área metropolitana de Madrid, onde o conteúdo da crosta devido a atividades antropogénicas e a fenómenos naturais é elevado, mesmo quando é excluída a contribuição da poeira africana.

Um dos locais de monitorização deste estudo foi Escuelas Aguirre ($40^\circ 25' 32''$ N, $03^\circ 40' 52''$ W), um ponto de tráfego intenso no centro de Madrid que está bem documentado. Pertence à rede municipal de monitorização e localiza-se entre duas estradas principais que se fundem ao lado de um grande parque, no centro da cidade (Parque do Retiro) (Figura 2.1).



Fonte: Moreno et al. (2013)

Figura 2.1. Mapa de um dos locais de amostragem: Escuelas Aguirre.

O local que serve de referência neste estudo é uma área suburbana, situada nas dependências do Centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas - CIEMAT ($40^\circ 27,5'N$, $3^\circ 43,5'W$, 669 metros de altitude), a noroeste da cidade de Madrid (Figura 2.2). O CIEMAT localiza-se numa área não residencial entre o principal campus universitário “Ciudad

Universitaria” e o parque “La Dehesa de la Villa”. Grande parte desta zona é coberta por vegetação - um grande parque urbano (Casa de Campo) e uma floresta de azinheiras (Monte de El Pardo) – e ladeada por estradas com algum tráfego. Este local é classificado como fundo urbano, uma vez que, a densidade de tráfego dentro de um raio de 50 metros é inferior 2500 veículos por dia (Larssen et al., 1999).

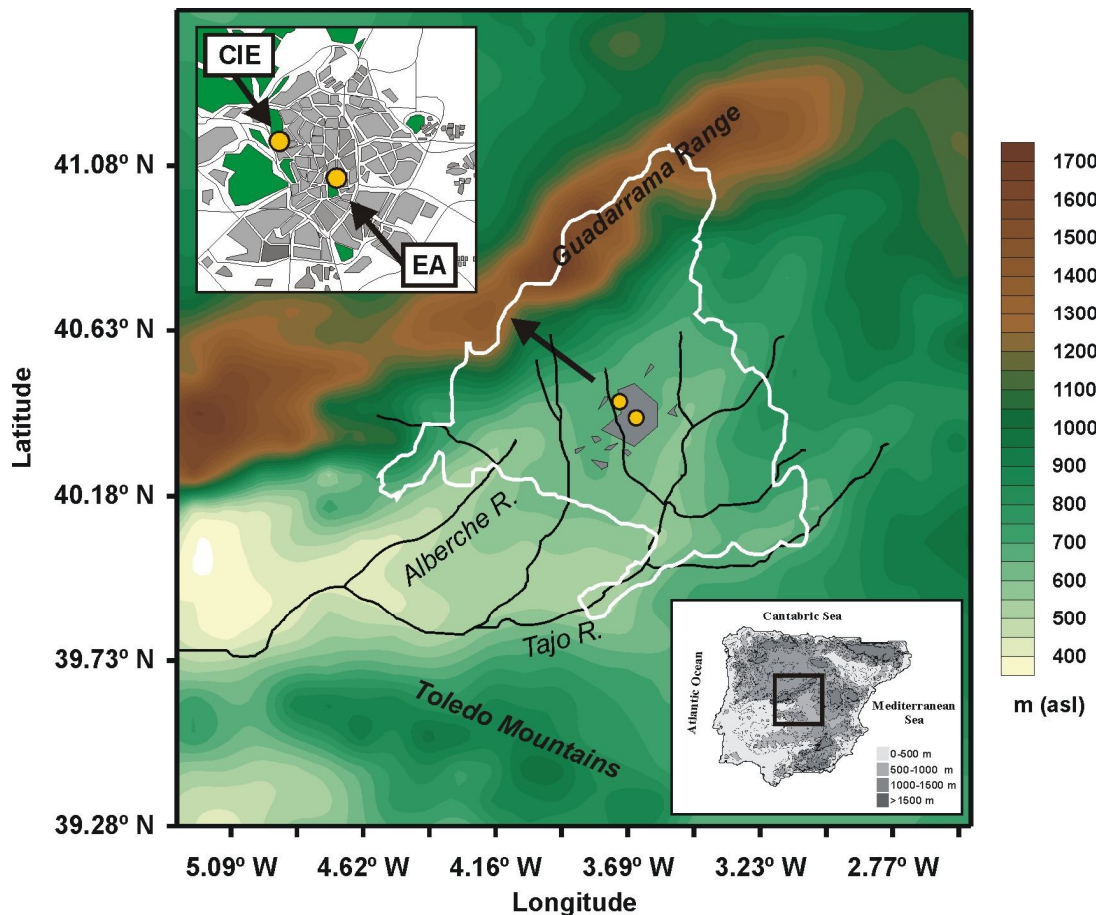


Figura 2.2. Topografia bidimensional da Bacia Madrileña, localizada no centro da Península Ibérica (em baixo à direita). Estão assinalados os dois locais EA-Escuelas Aguirre e CIE-CIEMAT de monitorização. A área metropolitana, representada pela cidade de Madrid (canto superior esquerdo) e as cidades satélites foram sombreadas a cinzento. A linha branca representa o limite do território da província de Madrid.

2.1.2. Lisboa

Integrado no Projeto PAHLIS, as outras amostragens decorreram em locais da capital portuguesa. A cidade de Lisboa localiza-se na periferia ocidental da Europa, na costa portuguesa onde o rio

Tejo desagua no Atlântico. A altitude varia entre 6 e 226 metros e o clima da cidade é temperado. Lisboa tem uma população de cerca de 500 000 habitantes em 84,8 km², enquanto a área metropolitana de 2870 km² tem cerca de 2,8 milhões de habitantes. Várias partes do centro da capital perderam população; por outro lado, tem havido um crescimento considerável da população nas zonas periféricas. Estima-se que mais de 1 milhão de cidadãos entram em Lisboa todos os dias vindos da periferia, o que provoca engarrafamentos intensos e causa poluição atmosférica com repercussões na qualidade de vida dos residentes.

Alguns estudos de quantificação de fontes realizados em Lisboa mostraram que a principal fonte de poluição na cidade é o tráfego (Almeida et al., 2009a; Almeida et al., 2009b). Além disso, Lisboa tem uma entrada importante de aerossol marinho, devido à posição geográfica de Portugal e ao regime dominante de ventos de oeste em resultado da presença semi permanente de altas pressões dos Açores e aos sistemas islandeses de baixa pressão sobre o Oceano Atlântico Norte.

A Tabela 2.2 mostra as fontes de PM e de alguns dos poluentes gasosos mais relevantes registados no inventário da Região de Lisboa e Vale do Tejo (RLVT).

Tabela 2.2. Inventário das fontes poluentes, na cidade de Lisboa e Vale do Tejo, que reportam o valor médio de 2000 e 2001 em toneladas por ano.

Fonte	NOx	PM ₁₀	SOx	NM VOC
Produção de energia	25 289	904	86 412	226
Indústria	22 706	14 113	45 864	3 310
Doméstica e serviços	8 354	7 159	98	18 866
Transporte rodoviário	44 948	3 245	1 320	11 917
Transporte aéreo	742	504	41	130
Biogénicas	0	0	0	67 194

Fonte: (Gois et al., 2006)

O setor dos transportes é a principal fonte de NOx na RLVT, contribuindo com 44% das emissões, enquanto a atividade industrial, em particular a indústria do cimento, e a produção de energia contribuem com cerca de 47% (a maioria destas emissões (91%) resultam das estimativas feitas com base nos inquéritos à indústria). As emissões do setor doméstico e serviços representam cerca de 8% do total das emissões de NOx (Gois et al., 2006). Em 2009, as emissões de óxidos de azoto estimaram-se em 254,5 kt NO₂. Entre 1990 e 2009 a variação nas emissões de NO₂ foi de - 1,3% (Ambiente, 2011).

A produção de energia elétrica e as atividades industriais são as principais fontes de emissões de SOx (99%). Em 2009, em Portugal Continental, as emissões de SO₂ estimaram-se em 81,5 kt. Entre

1990 e 2009, as emissões de SO₂ mostraram uma redução significativa (-74,8%), o que reflete a implementação de medidas com efeitos positivos nas emissões deste poluente, nomeadamente, a introdução do gás natural, a instalação de unidades de co-geração, a instalação de tecnologias de remoção de SO₂ e a entrada em vigor de legislação sobre a qualidade dos combustíveis (Ambiente, 2011).

A vegetação é a fonte mais importante de emissões biogénicas de COVNM na RLVT com 66% das emissões naturais. Excluindo as emissões biogénicas, os transportes e as emissões no setor doméstico e serviços são as fontes mais importantes de COVNM, contribuindo com 90% das emissões antropogénicas (Gois et al., 2006). Em 2009, as emissões de COVNM estimam-se em 185,5 kt (sem fontes naturais). Entre 1990 e 2009, verificou-se uma tendência decrescente destas emissões (-41,6%), em grande parte devido à evolução tecnológica dos veículos rodoviários e à utilização de tintas com menor teor de solventes (Ambiente, 2011).

As emissões da indústria representam 54% das partículas emitidas na região. Para as restantes emissões (46%) contribuem mais significativamente as fontes domésticas e os transportes. De uma forma mais individualizada, as indústrias que mais contribuem para o total de PM₁₀ são: 31% a indústria alimentar; 29%, indústria química; 21% indústria do papel; 7% termo-elétricas e 6% a indústria do cimento.

No que respeita ao PM₁₀, a qualidade do ar na cidade de Lisboa tem apresentado sistematicamente concentrações acima dos valores admitidos pela Diretiva Europeia. A Avenida da Liberdade, uma das principais vias de tráfego existentes em Lisboa, com congestionamentos e grande fluxo de veículos, apresenta valores de PM₁₀ dos mais elevados do país. Uma das medidas sugeridas para reduzir a ressuspensão das partículas em vias de tráfego, para além da redução da velocidade dos veículos, é a promoção de uma maior frequência de lavagem das vias. Ferreira et al. (2006) concluíram que o reforço das lavagens parece ter uma influência positiva, embora não muito significativa, na redução dos níveis de partículas na Avenida da Liberdade.

Um dos locais de amostragem em Lisboa foi o túnel do Marquês de Pombal. Este túnel está aberto ao trânsito desde abril de 2007, tem 1725 metros de comprimento, desce aproximadamente 50 metros, é o maior túnel rodoviário em Portugal, liga o centro da cidade e as áreas periféricas a oeste e a margem sul do rio Tejo (através da Ponte 25 de abril), permitindo contornar o intenso cruzamento de tráfego da rotunda do Marquês de Pombal. O sistema complexo do túnel começa no topo da Avenida Duarte Pacheco, estendendo-se sob a Rua

Joaquim António de Aguiar e a Avenida Fontes Pereira de Melo, no lado leste da rotunda do Marquês (Figura 2.3). Permite tráfego em ambos os sentidos, com duas faixas de cada lado, três entradas e cinco saídas. Na maior parte da extensão do túnel existem as 4 pistas separadas por uma parede de proteção de cimento, terminando numa única saída. No início do túnel existem espaços abertos ao exterior. O túnel mantém um sistema de ventilação cruzada que é ligada apenas quando a opacidade ultrapassa um certo limite. Tem uma subida íngreme, que pode chegar a 10% de inclinação. Este valor é claramente acima do valor máximo recomendado de 5%, pelo que foram impostas várias restrições, tais como um limite de velocidade de 50 km/hora e a proibição de circulação de veículos pesados (*Heavy Duty Vehicles* – HDV - conforme definido pela legislação portuguesa e europeia) ou transporte de mercadorias perigosas.

Em períodos de tráfego mais intenso, quase 90% dos veículos circulam no mesmo sentido: na direção do centro da cidade (manhã) e no sentido oposto (final da tarde). Entre as 8:00-10:00 a circulação é efetuada essencialmente no sentido descendente, e em sentido contrário, entre as 17:00-19:00. Embora não tenha sido possível efetuar contagens durante a campanha de amostragem de 2008, a densidade de tráfego foi manualmente avaliada num período semelhante de 2009, com base em registos de vídeo. As contagens variaram entre os 2100-2700 veículos/hora (média de 2270 veículos) para os períodos da manhã durante a semana e 1600-2500 veículos/hora (média de 2220 veículos) nos períodos da tarde. A intensidade de tráfego ao fim de semana foi menor, com um mínimo de 345 veículos/hora na manhã de domingo e um máximo de 1580 veículos/hora na tarde de sábado. Na tabela A1 em anexo pode ser encontrada as contagens detalhadas de tráfego, em 2009.

Uma vez que, durante a campanha de amostragem também não foi possível avaliar diretamente a composição da frota no interior do túnel, e não existem dados publicados para 2008, considerou-se, para efeitos deste estudo, que o tráfego dentro do túnel deve ser semelhante à frota ligeira da área Metropolitana de Lisboa: 79% dos veículos são automóveis de passageiros, entre os quais 58% são a gasolina e 42% são veículos a diesel (dados de 2006). Apenas 10% destes têm cilindrada superior a 2000 cm³. Os veículos comerciais (a diesel) representam 11% da frota (Oliveira et al., 2011).



Fonte: Mapa retirado do *Google Earth*.

Figura 2.3. Mapa do centro de Lisboa, com a representação do local de amostragem no interior do túnel Marquês de Pombal e a estação da Avenida da Liberdade que pertence à rede de monitorização da qualidade do ar de Lisboa.

Em paralelo com a amostragem do túnel, mas não coincidentes no tempo, duas campanhas de amostragem de aerossóis foram realizadas no exterior, ao nível da estrada, nas estações de monitorização da rede de Lisboa, na Avenida da Liberdade (localizada a ≈ 600 metros do túnel do Marquês) e nos Olivais (<http://www.qualar.org/>) com caracterização semelhante dos componentes dos aerossóis.

A Avenida da Liberdade é uma das principais artérias da cidade de Lisboa ($38^{\circ}43'13''$ latitude, $-9^{\circ}08'45''$ longitude, 44 m de altitude). Liga a Praça dos Restauradores à rotunda do Marquês de Pombal. A avenida tem cerca de 90 m de largura e 1100 m de comprimento. Possui várias faixas e passeios largos, decorados com jardins e calçada portuguesa. A estação de monitorização foi colocada a cerca de 3 metros da estrada e a 3,5 metros de altura, sobre a influência de veículos, com um limite de velocidade de 50 km/hora, e um padrão de distribuição do número de dias de semana semelhante entre o verão e o de inverno.



Fonte: Mapa retirado do *Google Earth*.

Figura 2.4. Mapa do local de amostragem de fundo urbano em Lisboa, Olivaïs.

A estação de qualidade do ar localizada nos Olivaïs foi selecionada como representativa de uma atmosfera de fundo urbana ($38^{\circ}46'08''$ latitude, $-9^{\circ}06'29''$ longitude, 32 metros de altitude). Os Olivaïs são uma das maiores freguesias da cidade de Lisboa, com cerca de 11 km² de área e 51036 habitantes (em 2011), e com uma densidade populacional de quase 5 mil hab/km². A estação de monitorização fica distante de vias de tráfego (Figura 2.4) e a cerca de 6,5 km do outro local de amostragem, para nor-nordeste. A amostragem foi realizada no telhado da estação, a cerca de 3 m de altura.

2.2. Técnicas de amostragem

Atualmente existe uma grande variedade de instrumentos que permitem recolher e caracterizar o material particulado em suspensão na atmosfera. No entanto, os métodos de amostragem deverão ser escolhidos de acordo com os objetivos do estudo e com os métodos de análise que serão utilizados.

2.2.1. Amostragem de partículas com distribuição por tamanhos

A avaliação dos efeitos potenciais dos aerossóis atmosféricos para o ambiente e saúde humana requer uma caracterização física e química detalhada de partículas. O tamanho, a composição e a distribuição dos diferentes componentes químicos por frações de tamanho, assume assim, um grande interesse.

A amostragem de partículas é mais complexa do que a amostragem de gases, uma vez que é necessário um maior número de etapas: recolha de amostras com distribuição por tamanhos, quantificação da massa e estudo da composição química. Além disso, a determinação da concentração de partículas e a sua composição é bastante trabalhosa, dado que é necessário minimizar as interações resultantes da fase gasosa e considerar a presença de compostos orgânicos semi-voláteis e/ou condensáveis. Assim, os erros cometidos durante a amostragem de material particulado podem ter duas origens (Turpin et al., 2000): volatilização dos compostos orgânicos e inorgânicos associados com a fase particulada, chamado "blow off", e adsorção de compostos orgânicos e inorgânicos presentes na fase gasosa durante e/ou após a amostragem.

Atualmente existe uma grande variedade de equipamentos que recolhem e caracterizam as partículas do aerossol. Existem vários sistemas de captação de partículas, mas o mais utilizado é o sistema de filtração, devido em grande parte, à capacidade de utilizar filtros para subsequente análise gravimétrica e química.

A colheita com amostradores de elevado volume, seguida da determinação gravimétrica, é considerada a metodologia de referência para determinação da concentração das partículas atmosféricas. Dependendo da cabeça escolhida, estes amostradores podem recolher partículas totais em suspensão (TSP) ou partículas com diâmetros inferiores a um determinado diâmetro, normalmente PM_{10} , $PM_{2,5}$ e PM_1 . O acoplamento de pratos de impacção em cascata ao amostrador possibilita a colheita de partículas com separação por várias classes de tamanhos. A amostragem de aerossóis com impactor em cascata faz uso das propriedades dinâmicas das partículas, de modo a caracteriza-las em função do seu diâmetro aerodinâmico equivalente (AD).

O amostrador de elevado volume com impactor em cascata foi o selecionado para a realização da amostragem de aerossóis nos diferentes locais de estudo (Figura 2.5). Neste tipo de amostrador,

o aerossol é forçado a passar por um canal que é estrangulado repentinamente, provocando um aumento da velocidade. De seguida, devido ao aparecimento de um obstáculo, o fluxo de gás é sujeito a uma mudança brusca da sua direção, em cerca de 90°. As partículas com tamanho suficientemente pequeno seguem a trajetória das linhas de corrente do fluxo gasoso; as que não conseguem seguir essa trajetória, devido à sua elevada quantidade de movimento, chocam contra o obstáculo, que funciona como superfície de impacção. A colocação dos pratos de impacção em série, com estreitamentos cada vez maiores, permite a separação das partículas em função do seu tamanho, já que o sucessivo aumento de velocidade do fluxo, devido à diminuição de amplitude dos estreitamentos, resulta na recolha de partículas cada vez mais pequenas nos pratos subsequentes. A eficiência deste tipo de impactores depende fundamentalmente da massa (dimensão) das partículas e da velocidade do jato de impacção. Para uma determinada velocidade, a eficiência de remoção é tanto maior quanto maiores forem as partículas. Existe uma grande variedade de impactores em cascata com fluxos que variam entre 16,7 e 1 130 l min⁻¹ e que podem segregar partículas em mais de 14 frações com diâmetros de corte desde 0,035 µm a 32 µm (Almeida, 2004).

O fluxo utilizado por este sistema, nas diferentes amostragens realizadas neste estudo, é 1,13 m³ min⁻¹, de modo a garantir a separação granulométrica pretendida (na cabeça de pré-separação e no impactor). O caudal volumétrico foi frequentemente verificado e ajustado com um calibrador de orifício munido de um manómetro. Por fim, o volume total de ar amostrado foi determinado a partir do caudal volumétrico e do tempo de amostragem.



Figura 2.5. Amostrador de elevado volume na estação de qualidade do ar em Escuelas Aguirre, Madrid.

Em Madrid, em ambos os locais urbano e suburbano, a amostragem decorreu de 1 a 30 de junho de 2009 e de 26 janeiro a 27 de fevereiro de 2010, Ambos os amostradores de alto volume foram equipados com uma entrada de tamanho seletiva de PM_{10} e um impactor em cascata da Tisch Environmental, Inc. As partículas foram recolhidas em quatro frações de tamanho: $<0,49$, $0,49-0,95$, $0,95-2,5$, e $2,5-10 \mu m$ (Figura 2.6). Por ser mais intuitivo e facilitar a escrita, ao longo de todo o documento são expressos de forma arredondada como $<0,5$, $0,5-1$, $1-2,5$, e $2,5-10 \mu m$. Os filtros foram mudados a cada 24 horas, começando a recolha das partículas nas primeiras horas do dia (9-10 h). Em ambas as campanhas de amostragem, para cada local, foram obtidas trinta e uma amostras e cinco brancos de campo (num total de 560 filtros nos dois períodos de amostragem). Os filtros brancos seguiram todos os procedimentos como os verdadeiros filtros amostrados.

A amostragem no túnel do Marquês de Pombal realizou-se a cada dois dias, para um total de seis amostras (6 dias), entre os dias 9 e 21 de outubro de 2008, Foram selecionados, dois períodos de amostragem diários de duas horas cada um: 08:00-10:00 e 17:00-19:00 de modo a não colmatar os filtros. No fim de semana, as amostras de sábado e domingo foram agrupadas. Apenas um conjunto de filtros foi usado para as duas horas da manhã de sábado e mais duas horas da manhã de domingo. Procedeu-se da mesma forma para as tardes de fim de semana. Dois amostradores de elevado volume, que funcionaram a $1,13 m^3 min^{-1}$, foram colocados na berma, a meio do túnel, um em cada direção do fluxo de tráfego. O amostrador localizado no sentido descendente foi ligado durante os períodos da manhã, enquanto o segundo foi ligado durante o período da tarde. Ambos foram equipados com uma entrada seletiva de tamanho PM_{10} e um impactor em cascata da Tisch Environmental, Inc., com três tamanhos e um filtro de “back-up” ($20,3 \times 25,4 cm$). Tal como em Madrid, as partículas também foram recolhidas em quatro frações de tamanhos: $<0,49$, $0,49-0,95$, $0,95-2,5$, e $2,5-10 \mu m$. Foram amostrados e analisados um total de 48 filtros, correspondentes a 12 períodos de amostragem.

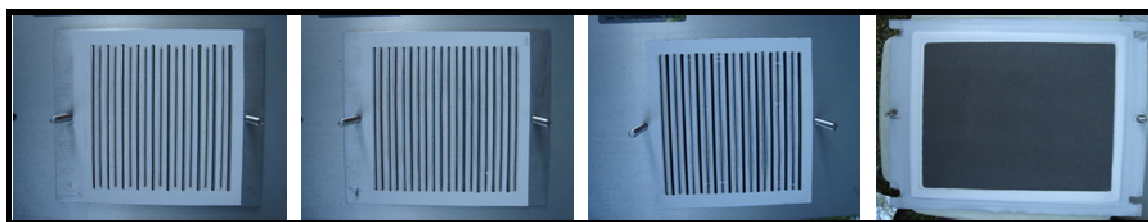


Figura 2.6. Filtros de quartzo amostrados na área de tráfego (Escuelas Aguirre,) com impactor em cascata de elevado volume, para separação das partículas por 4 tamanhos (da esquerda para a direita): $2,5-10$, $1-2,5$, $0,5-1$, e $<0,5 \mu m$.

As amostragens em Lisboa quer na estação de tráfego, quer na de fundo urbano, foram realizadas durante o mês de junho de 2008 e no mês de janeiro de 2009. Os amostradores de elevado volume estavam equipados com uma entrada seletiva a PM_{10} e com apenas um prato de impacção que separou as partículas em dois tamanhos: $2,5 \mu m < AD < 10 \mu m$ e $AD < 2,5 \mu m$. Foi amostrado e analisado, nos dois períodos de amostragem, um total de 120 amostras.

2.2.2. Tipo de filtros

Na amostragem de aerossóis existem dois tipos de filtros: os filtros de fibra, que incluem os filtros de fibra de vidro, quartzo e celulose; e os filtros de membrana que poderão ser de polycarbonato (como é o caso dos filtros Nuclepore), *teflon* (PTFE) e *nylon*, entre outros. A seleção do filtro depende do tipo de amostragem e da análise a efetuar.

Os filtros mais utilizados são os de fibra de vidro, uma vez que são mais robustos, apresentam uma elevada eficiência na colheita e permitem a amostragem de partículas de massas elevadas sem interferir com o fluxo do amostrador. No entanto, o branco destes filtros tem o inconveniente de apresentar valores muito elevados para alguns elementos químicos, o que dificulta a análise de elementos vestigiais. Outra desvantagem destes filtros é de não serem inertes relativamente a alguns compostos atmosféricos e não servem para medir OC e EC porque fundem durante o aquecimento. Assim, existe a formação de partículas sobre a superfície de filtro por adsorção e por oxidação alcalina de gases ácidos presentes no ar amostrado. Esta reação depende de fatores como o tempo de amostragem, o pH do filtro e a concentração de ácido no ar recolhido. Devido à absorção do dióxido de enxofre e ácido nítrico a partir da atmosfera forma-se artificialmente mais massa de partículas de sulfatos e de nitratos no filtro. Também existem artefactos negativos, devido à volatilização do nitrato de amónio e cloreto de amónio (Almeida, 2004). Os filtros de quartzo apresentam maior entrave a estes artefactos e permitem a obtenção de valores de análise gravimétrica de mais precisão. No entanto, num teste de laboratório, Schaap et al. (2004) verificou a evaporação quase completa do NO_3^- num filtro de quartzo para temperaturas acima de $25^\circ C$. Estes filtros têm também valores de brancos elevados, embora melhores do que os filtros de fibra de vidro. São mais frágeis, exigindo um cuidado extra no manuseamento. O problema de contaminação do filtro pode ser parcialmente reduzido através de limpeza do material filtrante por lavagem com água, ácidos ou solventes, ou sujeitando o filtro

a um tratamento térmico a elevada temperatura. Tem sido demonstrado que os filtros de quartzo usados como substratos de impacção minimizam o ressalto das partículas sem afetar o diâmetro de corte do impactor (Chang et al., 1999; Chang et al., 2001). Além disso, estes filtros têm a vantagem de poderem ir ao forno a 500 °C, antes de serem utilizados quando se pretende determinar a fração orgânica, evitando elevados valores do branco. Por outro lado, quando se pretende determinar a quantidade de carbono, a amostragem também tem que ser efetuada sobre este tipo de filtros, devido à sua resistência ao processo de aquecimento.

Na amostragem de partículas suspensas no ar foram utilizados filtros de fibra de quartzo da marca Whatman QM-A. Os filtros foram previamente envolvidos em folha de alumínio e sujeitos a uma temperatura de 500 °C numa mufla, durante 6 horas, para que todos os resíduos orgânicos fossem removidos.

2.2.3. Análise gravimétrica

Depois de calcinados, os filtros de fibra de quartzo (embrulhados em folha de alumínio) foram colocados em sacos de polietileno. Antes de serem pesados (antes e depois de amostrados), os filtros foram acondicionados numa câmara com uma temperatura ($20\pm1^{\circ}\text{C}$) e humidade ($50\pm5\%$) constante por um período mínimo de 24 horas (Figura 2.7a).

A concentração mássica de partículas foi determinada por análise gravimétrica dos filtros a humidade e temperatura controladas, antes e após a amostragem. A massa considerada para cada filtro representa a média de três pesagens concordantes. Durante o processo de pesagem, o contacto com os filtros foi sempre o mínimo possível. Para as pesagens foram utilizadas balanças analíticas, uma Sartorius BP 211 D (0,1 mg) – nas amostras de Madrid (Figura 2.7b) e uma AG 245 Mettler Toledo (0,01 mg) – para as amostras de Lisboa. Depois de pesados, os filtros foram temporariamente armazenadas num congelador (-20°C) até serem analisados.

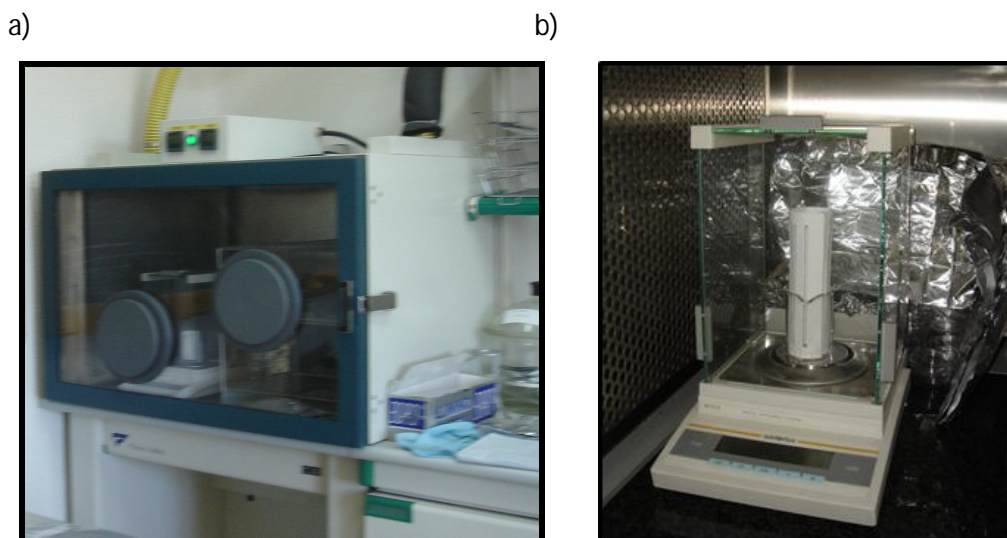


Figura 2.7. Câmara de acondicionamento (a) e balança analítica utilizada nas pesagens das amostras de Madrid (b).

2.3. Determinação analítica

Após a determinação gravimétrica, todas as amostras foram analisadas por uma técnica termo-ótica com o objetivo de quantificar o carbono elementar e orgânico. O conteúdo inorgânico das partículas em suspensão amostradas em ambas as cidades e no túnel foi caracterizado por cromatografia iônica, para determinar as concentrações de iões solúveis em água, e por plasma indutivamente acoplado a espectrometria de massa (ICP-MS), para avaliar a composição elementar.

Uma parte da área dos filtros de quartzo de Madrid foi extraída em Soxhlet e o extrato fracionado antes de se realizar a análise por cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massa (GC-MS) para especiação orgânica. Também uma parte da área dos filtros de quartzo do túnel foi analisada por GC-MS para determinar os PAHs. Os detalhes desta última determinação não constituem objeto desta tese e podem ser encontrados em Oliveira et al. (2011). Os filtros das duas frações mais grosseiras das amostras de material particulado obtido em Madrid foram ainda analisados por dois métodos diferentes para determinar o teor de carbonatos.

A parte dos filtros de quartzo amostrados em Madrid e sujeitos a quantificação por GC-MS e ICP-MS foram combinados, com base nas condições meteorológicas e nas concentrações de PM. Cada um dos sete grupos de filtros recolhidos durante a semana 1 foi combinado com os filtros correspondentes da segunda semana. O mesmo procedimento foi realizado com as amostras de outras semanas, no verão e inverno, para análise orgânica e apenas no verão para análise de metais. Os filtros com partículas de tamanho 1-0,5 e <0,5 μm foram agrupados para se obter a composição orgânica de $\text{PM}_{1.0}$. Com as combinações realizadas (ver anexo A2), as iniciais 560 amostras foram reduzidas a 228 amostras compostas. Embora com prejuízo de perda de informação, este procedimento foi adotado, atendendo à extrema morosidade e elevados custos associados às análises.

De maneira a tornar mais perceptível a amostragem e as análises realizadas, em ambas as cidades e no túnel do Marquês do Pombal, a Tabela 2.3 resume a metodologia utilizada.

Tabela 2.3. Metodologia utilizada nas cidades de Madrid e Lisboa, e no Túnel do Marquês.

	Madrid	Lisboa	Túnel do Marquês
Amostragem	Verão – 1-30 junho 2009 Inverno – 26 janeiro a 27 de fevereiro 24h	Verão – 2-30 junho 2008 Inverno – 20 janeiro a 18 de fevereiro de 2009 24h	9, 11, 12+13, 15, 17 e 21 de outubro de 2008 Descendente 8:00-10:00 Ascendente 17:00-19:00
Local	Urbano de tráfego Fundo urbano	Urbano de tráfego Fundo urbano	Urbano tráfego
Granulometria	$\text{PM}_{0.5}$ $\text{PM}_{0.5-1}$ $\text{PM}_{1-2.5}$ $\text{PM}_{2.5-10}$	$\text{PM}_{2.5}$ $\text{PM}_{2.5-10}$	$\text{PM}_{0.5}$ $\text{PM}_{0.5-1}$ $\text{PM}_{1-2.5}$ $\text{PM}_{2.5-10}$
Análises químicas	Carbonáceos Carbonatos Iões solúveis em água Metais Compostos orgânicos	Carbonáceos Iões solúveis em água	Carbonáceos Iões solúveis em água Metais PAHs

2.3.1. Método termo-ótico

A análise de amostras de partículas ambientais por métodos termo-óticos (TOM) é utilizada para quantificar o carbono total (TC), o qual representa a soma do OC com o EC. As frações de carbono, OC e EC, foram determinadas por um sistema termo-ótico construído no Departamento de Ambiente da Universidade de Aveiro e descrito em detalhe em Pio et al. (1994) (Figura 2.8). O método consiste num tubo de quartzo com duas zonas de aquecimento, um laser e um detetor para o feixe de laser, e um analisador de CO₂. Uma secção circular do filtro de quartzo amostrado com 9 mm de diâmetro é colocada verticalmente, no interior do tubo de quartzo, no forno e aquecido programadamente até 600 °C em atmosfera de azoto, para vaporizar o carbono orgânico. A segunda zona de aquecimento é preenchida com óxido cúprico e mantida a 650 °C durante todo o processo de análise para garantir a oxidação total do carbono em CO₂ volatilizado, que é analisado por um espectrofotómetro de infravermelho não dispersivo. O aquecimento controlado é utilizado nos passos em que se separa o OC em duas frações de volatilidade crescente de baixo e elevada massa molecular, como se segue: passo 1 - $T \leq 200$ °C (OC₁) e passo 2 - $200 < T \leq 600$ °C (OC₂). Durante este processo há uma parte do carbono orgânico que é pirolizada a carbono negro elementar causando o enegrecimento do filtro em análise e diminuindo a transmissão da luz do laser. A fração de carbono orgânico pirolisado (PC) é determinada por transmitância no processo de aquecimento subsequente, como a quantidade de carbono volatilizado até à recuperação da intensidade da luz transmitida para o valor inicial. O OC é definido como OC₁ + OC₂ + PC. O EC é determinado por aquecimento sequencial a 850 °C numa atmosfera de azoto e ar, depois de subtraído o PC. A média aritmética do branco de filtro foi levada em conta quer para o cálculo das concentrações atmosféricas do OC, quer do EC.

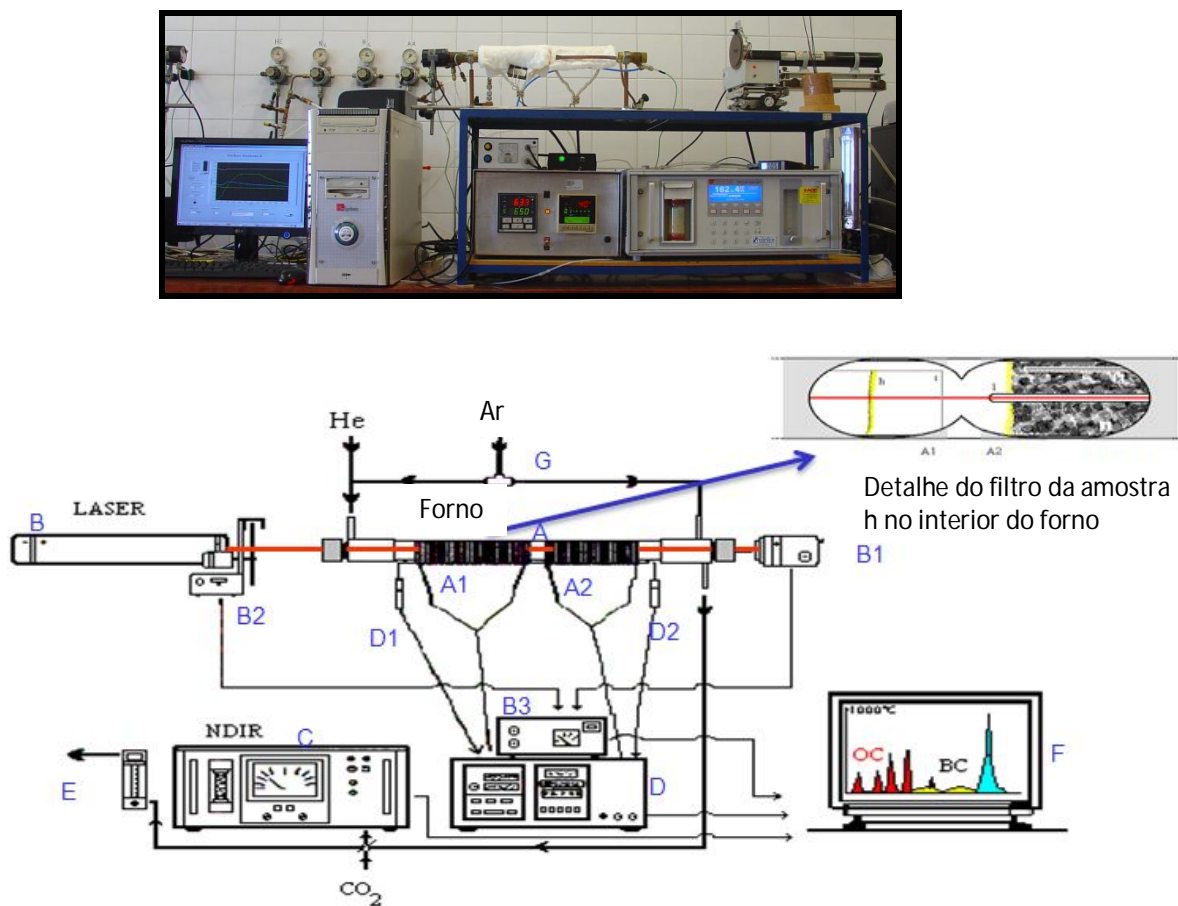


Figura 2.8. Fotografia e esquema do equipamento termo-ótico. A – tubo de quartzo; A1 – zona de aquecimento 1; A2 - zona de aquecimento 2; B - laser; B1 - detector; B2 - *chopper*; B3 – amplificador de sinal; C – espectrofotômetro infravermelho não dispersivo; D – controladores de temperatura; D1, D2 - termopares; E - medidor de caudal; F - computador; G – electroválvula de 3 vias.

A exatidão do método, para a medição do conteúdo de carbono total foi verificada periodicamente através da análise de quantidades conhecidas de hidrogenoftalato de potássio aplicadas em filtros brancos de fibra de quartzo. Os limites de detecção dependem principalmente da variabilidade dos filtros brancos (adsorção de compostos orgânicos voláteis (VOC), durante o armazenamento e transporte), do ruído do laser e do analisador de CO₂. Com base na variabilidade de lotes de filtros brancos, o limite de detecção do OC (três vezes o desvio padrão) foi da ordem dos 30-80 ng m⁻³. Avaliação de termogramas mostra que as massas de carbono menor do que 1 µg são difíceis de quantificar, com a metodologia aplicada. Então, o limite de detecção para o EC é de 30 ng m⁻³. A precisão, como desvio padrão relativo de réplicas das análises das mesmas amostras, variou entre 4 e 6% (Pio et al., 2007). A metodologia utilizada neste estudo foi testada com o filtro padrão NIST 8785 (National Institute of Standards and Technology) e num

exercício de intercomparação com amostras de aerossóis reais (Schmid et al., 2001). Os valores obtidos para os rácios OC/EC encontram-se entre os que foram obtidos pelos protocolos NIOSH (National Institute for Occupational Safety and Health) 5040 e IMPROVE (Interagency Monitoring of Protected Visual Environments) mas mais próximo deste último (detalhes em Pio et al. (2011)). O procedimento foi também comparado com o protocolo EUSAAR II (European Supersites for Atmospheric Aerosol Research) através da análise de amostras de diferentes tipos e origens, e os resultados foram semelhantes aos obtidos por outros laboratórios (Almeida, 2009).

A evolução da temperatura na análise térmica é crítica para a atribuição de frações de carbono, principalmente porque o carbonato presente na fração grosseira do aerossol atmosférico pode ser uma fonte de erro na quantificação do OC e do EC. Para minimizar esta interferência, é necessário um pré-tratamento dos filtros amostrados com vapores de ácido clorídrico (HCl 6 Molar) antes da análise térmica-ótica de forma a eliminar os carbonatos.

O analisador de CO₂ foi calibrado com uma concentração padrão de CO₂ (357 ppm). O sistema termo-ótico foi aferido com filtros de quartzo impregnados com soluções de hidrogeno ftalato.

2.3.2. Análise de carbonatos

2.3.2.1. Método direto

No Departamento de Ambiente da Universidade de Aveiro foi desenvolvido um sistema que permite determinar carbonatos presentes em amostras de aerossóis (Figura 2.9). Os carbonatos foram determinados nas frações PM_{1-2,5} e PM_{2,5-10} em todas as amostras de Madrid. Uma porção de filtro (9 mm) é colocada num porta amostras. O sistema é purgado com N₂ e depois deixa-se a amostra reagir cerca de 3 minutos com 15 ml de ácido orto-fosfórico (20%). De seguida, o anidrido carbónico libertado é medido durante 10 minutos no analisador de infravermelhos não dispersivo do sistema termo-ótico (Almeida, 2009). O analisador de CO₂ foi calibrado com uma concentração padrão de CO₂ (80 - 800 ppm) e o sistema de análise com soluções de carbonato de sódio impregnadas em filtros de quartzo.

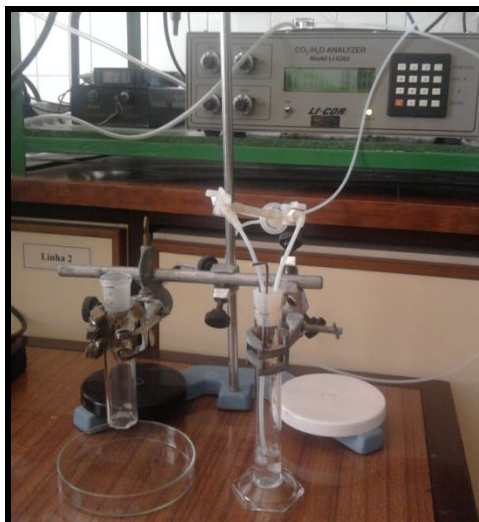
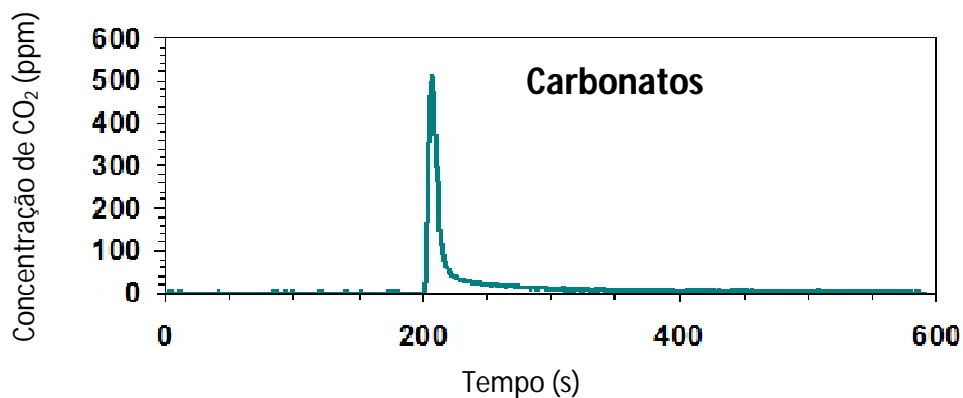


Figura 2.9. Sistema para determinar as concentrações de carbonatos em amostras de aerossóis.

A Figura 2.10 representa o registo gráfico do CO₂ libertado. O pico é integrado e a massa total de carbono é determinada (μg). A partir desta massa, estima-se a quantidade de carbonato total no filtro. Para obter a concentração de carbonatos na atmosfera ($\mu\text{g m}^{-3}$), a massa é dividida pelo volume de ar amostrado.



Fonte: (Nunes et al., 2010)

Figura 2.10. Pico de CO₂ libertado após acidificação da amostra de aerossol com ácido ortofosfórico (20%).

2.3.2.2. Método indireto

Foram realizados dois conjuntos de análises. Primeiro, todas as amostras foram analisadas diretamente. Depois, foram analisadas apenas as frações $PM_{1-2,5}$ e $PM_{2,5-10}$ que tinham sido previamente acidificadas para minimizar a interferência dos carbonatos na quantificação do OC e do EC. Para libertar os carbonatos existentes, as amostras foram expostas a vapores de HCl (6 Molar) durante aproximadamente 4 horas. Após este tempo, foram transferidas para um excicador com sílica e hidróxido de sódio (NaOH), onde permaneceram durante a noite. O objetivo deste processo é neutralizar qualquer excesso de ácido nas amostras de modo a proteger o analisador de CO_2 dos vapores de HCl, uma vez que este é extremamente corrosivo. A diferença entre a massa total de carbono de amostra analisada “normalmente” e a massa total de carbono da amostra correspondente que foi acidificada é igual à massa de carbonatos presente na amostra.

2.3.3. Cromatografia iónica

Pequenas frações dos filtros foram extraídas com água ultrapura com resistividade inferior a 18,2 M Ω .cm, para a determinação de iões inorgânicos solúveis. A cromatografia iónica (IC) foi utilizada na determinação da concentração de aniões (Cl^- , NO_3^- e SO_4^{2-}) e catiões (Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Mg^{2+} e Ca^{2+}) em fase aquosa. Estas determinações foram conseguidas utilizando colunas cromatográficas Dionex AS14 e CS12, com pré-colunas Dionex AG14 e CG12 acopladas a supressores Dionex AMMS II e Dionex CMMS III, e a detetores Dionex DX-100 e Shimadzu CDD-6A, para aniões e catiões, respetivamente (Freitas et al., 2009).

2.3.4. Cromatografia gasosa acoplada a um espectrómetro de massa

As amostras recolhidas em Madrid também foram analisadas por GC-MS. O procedimento analítico foi realizado com base noutros procedimentos desenvolvidos por outros autores (Alves et al., 2000; Gogou et al., 1998; Kavouras et al., 1999; Zheng et al., 2000). A extração e as etapas

de limpeza foram otimizadas de modo a melhorar os resultados dos compostos-alvo: *n*-alcanos, PAHs, álcoois e ácidos.

Os filtros foram extraídos num Soxhlet com 150 ml de uma mistura de diclorometano/acetona 3:1 durante 8 horas com pelo menos 10 ciclos/hora (Figura 2.11a). Os extratos foram depois concentrados a um volume de cerca de 1-2 ml num evaporador rotativo (Figura 2.11b) e, em seguida, secos por uma corrente suave de azoto. Os extratos foram purificados por eluição sequencial através de uma coluna de vidro empacotada com 1,5 g de sílica gel (Figura 2.12a), utilizando solventes de polaridade crescente. Foram eluídas quatro frações: a fração 1 (3 ml de hexano) continha hidrocarbonetos alifáticos; a fração 2 (10 ml hexano/diclorometano 4:1) abrangia PAHs; a fração 3 (10 ml de hexano/acetato de etilo 4:1) incluía álcoois; e a fração 4 (10 ml de ácido fórmico/metanol 5%) continha ácidos.

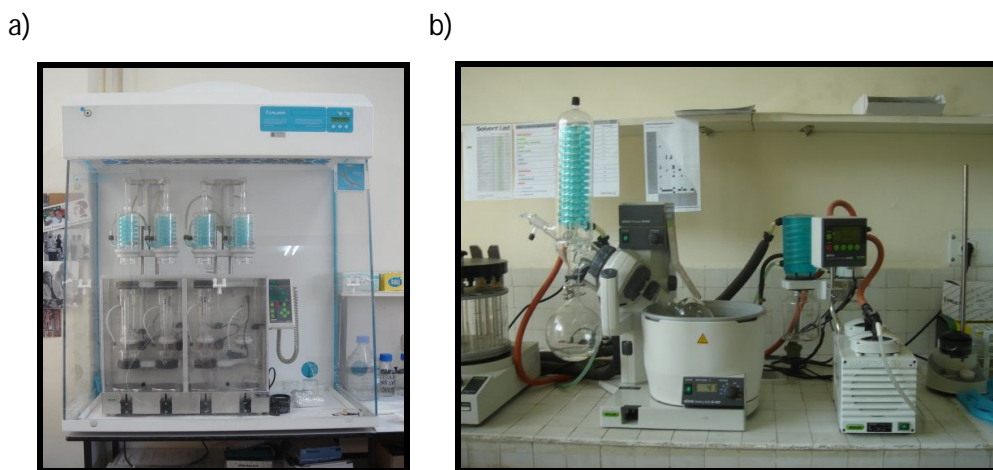


Figura 2.11. a) Soxhlet onde foram extraídos os filtros; b) evaporador rotativo utilizado na concentração dos extratos.

Os volumes das várias frações de cada extrato foram reduzidos até à secura sob uma corrente suave de azoto (Figura 2.12b). Antes da análise cromatográfica, os extratos das várias frações foram redissolvidos como solventes diferentes, dependendo da fração. A fração 1 foi dissolvida com 1 ml de *n*-hexano, adicionando-se 1 μ l de 1-clorododecano como padrão interno para normalizar a medição cromatográfica. A fração 2 foi redissolvida com 0,5 ml de acetonitrilo e 50 μ l de fenantreno deuterado como padrão interno. As frações polares foram derivatizadas por reação com *N,O*-bis-(trimetilsilil)-trifluoroacetamida (BSTFA) durante 1 h a 80 °C, utilizando-se o ácido palmítico deuterado como padrão interno.

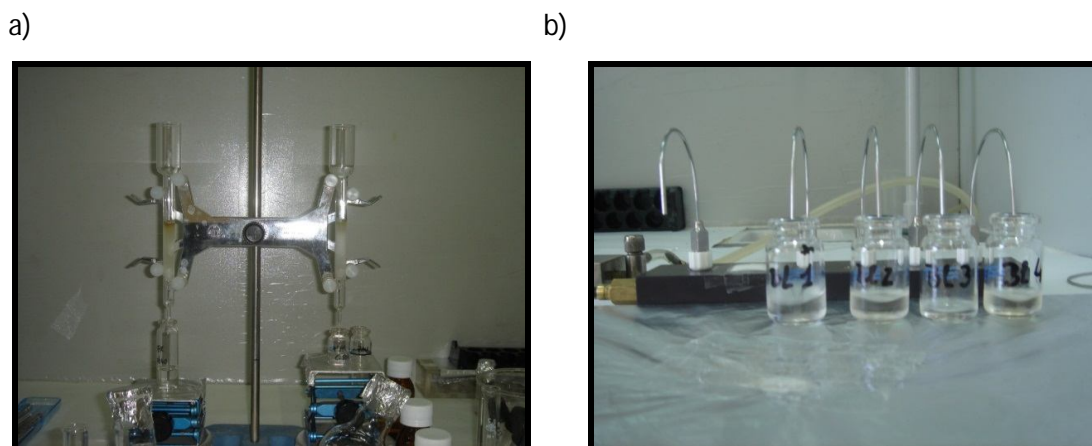


Figura 2.12. Cromatografia em coluna de sílica gel (a) e redução dos volumes das frações dos vários extratos até à secura sob uma corrente suave de azoto (b).

As frações 1, 3 e 4 foram analisadas por GC-MS enquanto, a fração 2 foi analisada por cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) com um detetor de fluorescência. Na determinação dos *n*-alcanos, a separação dos analitos foi realizada com uma coluna capilar HP-5MS 5% fenil metil siloxano (30 m de comprimento x 0,25 mm de diâmetro interno x 0,25 mm de espessura da fase estacionária), com um fluxo constante de $1,0 \text{ ml min}^{-1}$ de He que funcionou como gás de arraste. O programa de temperaturas foi o seguinte: temperatura inicial do forno 50°C , que aumentou $10^\circ\text{C min}^{-1}$ até 90°C , durante 5 min; de seguida, aumentou a 5°C min^{-1} até 200°C e, finalmente, aumentou $10^\circ\text{C min}^{-1}$ - 300°C e mantida durante 23 min. O injetor PTV (temperatura de vaporização programada) funcionou em modo *splitless* com um tempo de purga de 1 minuto e um fluxo de purga de 40 ml min^{-1} . O injetor tinha uma temperatura inicial de 60°C , mantida durante 0,5 minutos e uma rampa de temperatura de $700^\circ\text{C min}^{-1}$ até aos 350°C , temperatura que se manteve durante 5 minutos. O volume de cada injeção foi de $1 \mu\text{l}$. O detetor de espectrometria de massa funcionou em modo de impacto eletrónico, com uma energia da fonte de ionização de 70 eV, a temperatura da fonte de iões foi de 230°C e a temperatura do quadrupolo foi de 150°C . O modo de aquisição dos cromatogramas dos *n*-alcanos foi o SIM (Single Ion Monitoring) (m/z 57, 71 e 85). Os álcoois e os ácidos foram analisados sob condições operacionais semelhantes, mas com ligeiras diferenças: temperatura inicial do forno 50°C , que aumentou $100^\circ\text{C min}^{-1}$ até 90°C , mantida durante 1 min, de seguida, aumentou a $10^\circ\text{C min}^{-1}$ até 150°C e finalmente, aumentou 5°C min^{-1} até 290°C , mantendo-se durante 5 minutos. Os PAHs foram analisados por HPLC, segundo o método descrito em García et al. (2003). Os cromatogramas

foram obtidos em modo *scan* (m/z 50 – 550). Os picos cromatográficos das amostras foram identificados e quantificados por co-injeção com o respetivo padrão interno.

A validação da metodologia e da incerteza associada com a determinação da composição orgânica já foi publicada pelo Pindado et al. (2010). As incertezas combinadas variaram entre 10-18% (alcanos), 12-16% (PAHs), 10-18% (álcool) e 9-21% (ácidos). Vários estudos de recuperação realizados anteriormente para cada etapa analítica pelo Pindado et al. (2009) indicaram que o procedimento apresentava eficiências totais superiores a 90% para todos os compostos. Assim, foi assumida uma recuperação de 100%.

2.3.5. Plasma induzido acoplado a um espectrómetro de massa

Uma parte da área dos filtros amostrados em Madrid foi sujeita a especiação de metais no Departamento de Química Analítica do CIEMAT. A análise dos metais traçadores foi realizada com base no Método IO3,5 da EPA "Determination of metals in ambient particulate matter using inductively coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS)". De acordo com o procedimento de extração ácida a quente, os filtros foram extraídos numa solução 2 ml de ácido fluorídrico (HF), à qual se adicionou água-régia ($\text{HNO}_3\text{:HCl}$ 1:3). Os filtros permanecem durante aproximadamente doze horas, numa estufa aquecida com bombas tipo Parr. Depois de arrefecidos foi adicionado aos extratos 2 ml de HClO_4 e aqueceram-se sob lâmpadas de infravermelho até quase à evaporação. Finalmente, os resíduos são dissolvidos em 2% de HNO_3 e filtrados. Os 32 elementos traçadores foram então determinados por ICP-MS (THERMO modelo XSeries II, que tem um sistema analisador por quadrupolo e detetor multiplicador de eletrões). Este equipamento tem uma célula de colisão hexapole (CCT) para a eliminação de interferências isobáricas $\text{ArCl} + (\text{As})$ e $\text{ClO} + (\text{V})$. A quantificação foi realizada pelo método de calibração externo, com padrão interno. Como padrão interno, foram usados o Ga, In e Lu, dependendo da gama de massa medido. As concentrações, de As, V e Se foram determinadas utilizando CCT com uma mistura He:H_2 (97:3) como gás de colisão, o que permitiu eliminar as interferências isobáricas desses elementos.

Também uma parte da área dos filtros amostrados no túnel do Marquês de Pombal (quatro círculos de filtro com 21,5 mm de diâmetro para a fração de partículas $<0,5 \mu\text{m}$; uma tira de filtro nas outras frações) foi submetida a análise elementar no Instituto de Diagnóstico Ambiental y

Estudios del Agua - IDAEA, em Barcelona. Os filtros foram sujeitos a digestão ácida em reatores de *teflon* fechados usando uma mistura de HF:HNO₃:HClO₄ (60 ml), com subsequente evaporação do HF. Os extratos foram finalmente redissolvidos com HNO₃ (Querol et al., 2004). As concentrações de 57 elementos traçadores foram depois determinadas por plasma induzido acoplado a um espectrómetro de emissão atômica (ICP-AES) e/ou ICP-MS.

Capítulo III – Resultados e discussão

3.1. Preâmbulo à discussão do trabalho

Pretende-se com esta seção fazer um enquadramento do trabalho desenvolvido no âmbito desta tese e justificar o diferente grau de desenvolvimento das composições químicas dos aerossóis de Madrid e de Lisboa.

Assim, esta tese foi desenvolvida no âmbito de uma ação integrada luso/espanhola que contemplava a amostragem em dois locais de Madrid no verão e no inverno. No âmbito desta ação ficou estipulado que as análises de carbono e de iões solúveis seriam realizadas na Universidade de Aveiro, enquanto a determinação de compostos orgânicos e metais teriam lugar no CIEMAT. É de referir que, durante o período de permanência em Madrid, as extrações e análises de compostos orgânicos contaram com a minha participação ativa, enquanto as digestões ácidas e quantificações de metais por ICP-MS foram contratadas a um outro laboratório da mesma instituição espanhola. Embora a interpretação global dos resultados das diferentes análises químicas tenha sido efetuada em Aveiro, contou com a colaboração do Doutor Pedro Salvador (CIEMAT), ao abrigo da mesma ação integrada, que se dedicou ao diagnóstico dos dados meteorológicos e à estimativa da fração secundária do OC. Os resultados obtidos nas campanhas de Madrid permitiram a publicação de dois artigos (Mirante et al., 2013a; Mirante et al., 2013b).

As campanhas que decorreram em Lisboa, integradas no projeto PAHLIS, foram realizadas fora do âmbito desta tese. No entanto, a análise das concentrações de OC e EC em todos os filtros amostrados na capital portuguesa foi posteriormente incluída no presente trabalho, dadas as analogias com a investigação levada a cabo em Madrid. Todas as análises de carbono (de Lisboa e do Túnel do Marquês de Pombal), foram analisadas por mim na Universidade de Aveiro.

Apesar de, no âmbito da tese, terem sido apenas analisados os compostos carbonáceos, para fins comparativos e para obter interpretações globais mais consubstanciadas, principalmente no túnel do Marquês de Pombal, os resultados analíticos de outros constituintes particulados (e.g. metais analisados no IDAEA em Barcelona pelo grupo do Prof. Xavier Querol e os iões solúveis analisados na Universidade de Aveiro pelo Doutor Alexandre Caseiro são também usados (Pio et al., 2013).

Com o propósito de analisar a evolução temporal e comparar os rácios OC/EC em locais com distintas características são também usados valores obtidos em campanhas anteriores à

realização desta tese, nomeadamente: em Birmingham com outro método analítico, entre 2004 e 2006 e em 1993 e 1994 com o método da Universidade de Aveiro; atividades de investigação realizadas pela Universidade de Aveiro entre 1992 e 2010; colaboração com a Universidade de Huelva que incluiu a análise de um número significativo de amostras de aerossóis recolhidos em Espanha em 2005 (Pio et al., 2011).

3.2. Composição química dos aerossóis no túnel do Marquês de Pombal

3.2.1. Composição geral e correlações

As concentrações de PM_{10} no interior do túnel mostram uma clara diferença entre dias de semana e fins de semana, como resultado da menor intensidade de tráfego nos fins de semana. Durante a semana, a massa de PM_{10} variou entre 541 e 1340 $\mu g\ m^{-3}$ (450 e 1061 $\mu g\ m^{-3}$, para o $PM_{2,5}$), enquanto no fim de semana foram obtidos valores da ordem dos 251-374 $\mu g\ m^{-3}$ (199-305 $\mu g\ m^{-3}$, para o $PM_{2,5}$). Estas concentrações foram muito mais elevadas (cerca de 20 vezes) do que os valores obtidos na proximidade, mas do lado de fora do túnel. Durante o mesmo período, os níveis de PM_{10} externos foram da ordem dos 49 $\mu g\ m^{-3}$ na estação de qualidade do ar da Avenida da Liberdade e aproximadamente 28 $\mu g\ m^{-3}$ (16 $\mu g\ m^{-3}$, para o $PM_{2,5}$) nos Olivais, em ambiente de fundo urbano. Isto indica que a massa de aerossol no ar do túnel é formada quase exclusivamente pelas emissões frescas dos automóveis e pela ressuspensão de poeiras da estrada local, com apenas uma contribuição insignificante de fontes externas ou de transporte de longa distância. Portanto, a contaminação pela entrada de ar no túnel não é relevante para a concentração da massa total e para a maioria dos compostos analisados. Isto significa também, que quem circula neste túnel da cidade está exposto a concentrações de partículas uma ordem de magnitude maior do que na avenida mais congestionada em Portugal (Avenida da Liberdade).

As concentrações do PM observadas no túnel do Marquês de Pombal (média do PM_{10} = 702 $\mu g\ m^{-3}$; média do $PM_{2,5}$ = 562 $\mu g\ m^{-3}$) são muito maiores que os valores relatados para outros túneis rodoviários, como por exemplo os de Lundby (247 $\mu g\ m^{-3}$) e Tingstad (122 $\mu g\ m^{-3}$), em Gotemburgo, Suécia, e o de Kaisermuhlen (128 $\mu g\ m^{-3}$), em Viena, Áustria (Laschober et al., 2004; Sternbeck et al., 2002). A concentração do $PM_{2,5}$ no túnel do Marquês é duas vezes maior do que

a reportada para o túnel Shing-Mun ($229 \mu\text{g m}^{-3}$) em Hong-Kong, China (Cheng et al., 2010) e cerca de oito vezes superior à do túnel Victoria Mount ($68 \mu\text{g m}^{-3}$), em Wellington, Nova Zelândia (Ancelet et al., 2011). No centro do túnel Chung-Liao no Sul de Taiwan, as concentrações médias do PM_{10} e $\text{PM}_{2,5}$ foram de 94 e $70 \mu\text{g m}^{-3}$ (Hung-Lung e Yao-Sheng, 2009), valores também muito menores do que os observados no túnel deste estudo. Diferentes razões como: a frequência de tráfego (a amostragem foi realizada durante as horas de ponta, com filas de trânsito em movimento lento), as características do túnel (bastante longo, com uma acentuada inclinação, que força uma travagem constante no sentido descendente e os regimes de motor em alta no sentido ascendente), a composição da frota de veículos (perfil de idade e inspeção dos veículos e condições de manutenção (Mazzoleni et al., 2004)); e o consumo de combustível são as explicações mais prováveis para este resultado. As emissões dos veículos podem também ser afetadas pelas características dos materiais de pavimentação (Amato et al., 2011a; Gillies et al., 2005; Hussein et al., 2008), pelo efeito da limpeza das estradas (a limpeza pode reduzir cerca de 10% a ressuspensão do pó de estrada (Amato et al., 2009c)) e pelos sistemas de ventilação e exaustão.

Como resultado da falta de informações complementares, tais como, o fluxo de ar no interior do túnel e/ou a contagem paralela de tráfego e das concentrações de traçadores gasosos, não é possível, a partir dos resultados, avaliar diretamente as taxas de emissão de partículas pelo tráfego no túnel rodoviário. No entanto, o grande conjunto de dados obtidos com distribuição por tamanhos permite efetuar uma avaliação dos processos de emissão e obter perfis químicos para as distintas partículas emitidas pelo tráfego (exaustão e não-exaustão). As concentrações dos principais constituintes do aerossol produzido no túnel pelos veículos comerciais ligeiros são apresentadas na Tabela 3.1. O conjunto completo de dados pode ser consultado na Tabela A5 em anexo. Para excluir os efeitos de diluição, na Tabela 3.1. a informação é apresentada como a fração de massa (ppm (massa/massa)) de cada constituinte por massa de PM_{10} . A distribuição percentual em massa de cada uma das espécies químicas por tamanho de PM, também é mostrada. Estas medições podem dar indicações úteis sobre a poluição geral no túnel e fornecer informação detalhada quer da distribuição por tamanhos, quer da composição química das partículas atmosféricas.

Tabela 3.1. Concentração média (C) e valores de desvio padrão (DP) dos constituintes de PM₁₀, em ppm (w/w de PM₁₀) e percentagem da massa das espécies químicas individuais, por classes granulométricas. Média de 12 eventos de amostragem.

	PM ₁₀	PM _{2,5-10}	PM _{1-2,5}	PM _{0,5-1}	PM _{0,5}
	C ± DP ppm	C ± DP %	C ± DP %	C ± DP %	C ± DP %
Massa total	702 ± 310 (µg m ⁻³)	20 ± 2	15 ± 3	13 ± 5	53 ± 7
OC	106000 ± 30000	14 ± 5	15 ± 7	10 ± 3	61 ± 12
EC	276000 ± 99000	1,7 ± 2	5 ± 5	10 ± 5	83 ± 10
ΣPAH	537 ± 176	2 ± 1	5 ± 3	10 ± 4	84 ± 6
PO ₄ ³⁻	8200 ± 5800	-	-	-	100 ± -
Na ⁺	7500 ± 4200	6 ± 11	1 ± 4	-	93 ± 18
Mg ²⁺	353 ± 111	27 ± 11	18 ± 7	6 ± 4	50 ± 18
Ca ²⁺	6400 ± 2760	25 ± 8	18 ± 7	12 ± 3	44 ± 14
Cl ⁻	920 ± 830	61 ± 14	26 ± 9	11 ± 5	2 ± -
NO ₃ ⁻	6130 ± 2680	19 ± 8	24 ± 12	12 ± 4	46 ± 13
SO ₄ ²⁻	4920 ± 1240	14 ± 4	14 ± 6	12 ± 3	60 ± 10
NH ₄ ⁺	1550 ± 416	3 ± 2	8 ± 4	14 ± 5	75 ± 9
K ⁺	467 ± 254	21 ± 15	12 ± 4	10 ± 3	56 ± 15
V	23 ± 7,2	39 ± 11	23 ± 7	9,7 ± 4	28 ± 14
Cr	463 ± 146	52 ± 6	32 ± 4	13 ± 3	3 ± 2
Mn	521 ± 179	56 ± 7	32 ± 5	9 ± 2	4 ± 4
Cu	4450 ± 1850	57 ± 5	31 ± 5	8 ± 2	3 ± 2
Zn	1570 ± 451	38 ± 10	22 ± 5	7 ± 3	33 ± 15
Zr	449 ± 161	54 ± 10	33 ± 7	7 ± 5	6 ± -
Sn	1030 ± 558	60 ± 6	31 ± 5	6 ± 2	3 ± 2
Sb	429 ± 201	57 ± 5	32 ± 4	7 ± 2	4 ± 2
Ba	1670 ± 378	41 ± 10	22 ± 7	4 ± 2	32 ± 16
Bi	50 ± 25	55 ± 7	33 ± 6	10 ± 2	2 ± 3
Fe	70000 ± 27700	58 ± 6	31 ± 5	8 ± 2	2 ± 1
Pb	84 ± 21	34 ± 6	25 ± 4	14 ± 4	28 ± 6
Na	52100 ± 16000	18 ± 13	15 ± 11	18 ± 13	49 ± 22
Sr	69 ± 23	36 ± 9	25 ± 8	12 ± 4	27 ± 14
La	6 ± 2	35 ± 5	29 ± 5	20 ± 3	16 ± 6
Ce	20 ± 5	30 ± 3	24 ± 5	16 ± 2	30 ± 7
Al	21000 ± 5510	28 ± 7	26 ± 6	22 ± 5	24 ± 12
Ca	37000 ± 10200	32 ± 9	20 ± 5	17 ± 5	30 ± 13
K	6110 ± 1570	24 ± 7	21 ± 5	19 ± 6	36 ± 12
Mg	9290 ± 2350	30 ± 9	25 ± 6	21 ± 6	25 ± 11
Ga	6,3 ± 1	31 ± 6	26 ± 4	19 ± 4	25 ± 9
S	6170 ± 1130	17 ± 6	17 ± 4	14 ± 4	51 ± 9
Sm	2 ± 1	26 ± 5	23 ± 5	18 ± 4	32 ± 8
Gd	6 ± 1	31 ± 6	20 ± 4	17 ± 3	41 ± 38
Rb	14 ± 4	28 ± 8	23 ± 7	17 ± 4	33 ± 15
Cd	4,9 ± 1	24 ± 4	21 ± 6	16 ± 7	40 ± 13

O balanço mássico foi verificado para todos os compostos analisados e para os elementos. Os elementos vestigiais, tais como Fe, Al, Ca, Ti, Co, La, Sm e Mn, foram assumidos na forma de

óxidos e as concentrações destes elementos foram multiplicados pelos fatores correspondentes, para ter em conta a massa de oxigénio (Almeida et al., 2006a); para ter em conta a massa de hidrogénio, de oxigénio e de outros átomos não medidos pelo método termo-ótico, os valores de OC foram multiplicados por 1,2 de forma a estimar as concentrações de matéria orgânica (OM) (Harrison et al., 2003; Puxbaum et al., 2004; Temesi et al., 2001). A soma dos constituintes analisados no aerossol corresponde a 75% da massa ponderada de PM_{10} (78% para as $PM_{0,5}$, 75% para as $PM_{0,5-1}$, 72% para as $PM_{1-2,5}$ e 67% para as $PM_{2,5-10}$). As diferenças podem ser atribuídas a água adsorvida (Harrison et al., 2003; Temesi et al., 2001) e ao facto de que elementos importantes, tais como carbonatos e Si, não terem sido analisados. Supondo que o rácio entre as concentrações de Al e de Si (Al/Si) para o túnel do Marquês é semelhante ao determinado numa estrada na área urbana do Porto (Oliveira et al., 2010), efetuou-se uma estimativa das concentrações de Si e, a partir destas, da fração mássica da matéria particulada representada por SiO_2 . A estimativa permitiu verificar que este óxido poderia contribuir para 9% da massa analisada do PM_{10} (4% do $PM_{0,5}$). A percentagem do balanço mássico escrutinada, somando os componentes analisados, assemelha-se aos valores de 60-90% obtidos para o fecho mássico em diferentes estudos (Harrison et al., 2003).

A observação direta da Tabela 3.1 permite claramente diferenciar os compostos que são emitidos principalmente a partir de processos mecânicos, tais como a ressuspensão do pó de estradas ou o desgaste dos travões e dos pneus (Al, Fe, Mn e Cu), que estão concentrados na fração grosseira, daqueles que são formados por nucleação no interior do motor e são emitidos através do escape do motor por partículas finas (PAH, OC, EC e PO_4^{3-}). No entanto, existem alguns elementos, tais como Zn, V, Pb, Cd, Ba, etc., que, através da distribuição por tamanhos, parecem ter uma dupla origem (interior do motor e desgaste mecânico).

O aerossol no túnel Marquês de Pombal é especialmente enriquecido em OC e EC (106 000 e 276 000 ppm, respetivamente), Fe (70 000 ppm), Na (52 000 ppm), Ca (37 000 ppm) e Al (21 000 ppm). A composição elementar das partículas é semelhante à observada nos túneis em Gotemburgo (Tingstad e Lundby), com exceção do Pb e V que são 20-30 e 6-8 mais enriquecidos, respetivamente, nas amostras suecas (Lough et al., 2005; Sternbeck et al., 2002). A composição do aerossol do túnel Marquês de Pombal também é semelhante à encontrada no túnel Chung Liao (Taiwan). Aproximadamente 40% da fração de PM_{10} corresponde a matéria carbonácea (OC + EC) no túnel português, enquanto no túnel chinês o carbono representa cerca de 10% menos (Hung-Lung e Yao-Sheng, 2009). Por outro lado, o aerossol do túnel de Taiwan apresentou

maiores enriquecimentos para alguns constituintes, tais como espécies iónicas, V, Cr, Ni, As, Se, Sr, Pb e K, comparativamente com o observado no túnel lisboeta. Em contrapartida, o aerossol do túnel do Marquês revelou maiores enriquecimentos em Cu, Sb e Fe. No túnel de Kaisermühlen (Viena), o PM_{10} é apenas mais enriquecido em Pb (236 ppm) em relação ao túnel Marquês de Pombal; o Cu (469 ppm), o Ni (19 ppm) e o Zn (775 ppm) apresentaram menores frações mássicas do que os valores obtidos em Lisboa (dez, três e duas vezes, respetivamente); no caso do V (16 ppm), o valor foi semelhante ao obtido em Portugal (Laschober et al., 2004).

Informações sobre possíveis origens comuns podem ser obtidas a partir de coeficientes de correlação intercompostos. A Tabela 3.2 mostra a correlação entre os compostos mais relevantes para duas frações de tamanho extremas: partículas finas ($<0,5\ \mu m$) e partículas grosseiras ($2,5-10\ \mu m$). É possível observar a existência de três grupos de compostos com maiores intercorrelações comuns: um grupo de carbono com OC e EC; um segundo grupo centrado no Cu e um terceiro grupo centrado no Al. A correlação para as frações $PM_{0,5-1}$ e $PM_{1-2,5}$ (que não são mostradas) deram padrões intermédios entre as frações extremas.

Tabela 3.2. Coeficientes de correlação de Pearson, r , para $PM_{0.5}$ (triângulo superior) e $PM_{2.5-10}$ (triângulo inferior). A vermelho, $r > 0,74$. As diferentes áreas a cheio representam os grupos de compostos com fortes intercorrelações comuns.

	PM	OC	EC	SumPAH	PO ₄ ³⁻	Na ⁺	Mg ²⁺	SO ₄ ²⁻	Ca ²⁺	Sr	La	Ce	Al	Ca	K	Mg	Ti	Pb	Na	Mo	Cu	Zn	Sn	Sb	Ba	Cr	Mn	Zr	Bi	Fe	Dp<0.5 μm
PM	1.00	0.38	0.25	0.27	0.80	0.79	0.81	0.87	0.78	0.82	0.80	0.91	0.58	0.75	0.70	0.59	0.73	0.86	0.56	0.71	0.88	0.84	0.78	0.83	0.81	0.39	0.15	-0.48	0.23	0.17	PM
OC	0.43	1.00	0.83	0.16	-0.08	-0.03	-0.05	0.19	0.05	-0.05	0.10	0.15	-0.05	0.12	-0.01	-0.25	-0.16	0.06	0.07	-0.31	0.00	0.12	0.14	0.12	0.03	0.41	0.05	0.10	0.58	0.13	OC
EC	0.29	-0.43	1.00	0.57	-0.29	-0.27	-0.26	0.12	-0.22	-0.29	-0.26	0.01	-0.34	-0.22	-0.33	-0.44	-0.44	-0.21	-0.28	-0.45	-0.19	-0.15	-0.14	-0.10	-0.21	0.22	-0.15	0.20	0.34	-0.01	EC
SumPAH	0.70	0.85	-0.24	1.00	-0.04	-0.04	-0.02	0.40	0.00	-0.05	-0.13	0.06	-0.15	-0.07	-0.14	-0.12	-0.18	-0.07	-0.14	-0.11	0.07	-0.03	0.05	0.16	0.00	0.03	-0.17	0.00	0.47	0.02	SumPAH
PO ₄ ³⁻	-	-	-	-	1.00	0.99	1.00	0.77	0.95	0.98	0.87	0.85	0.61	0.85	0.78	0.63	0.88	0.92	0.65	0.93	0.93	0.97	0.78	0.90	0.98	0.26	-0.03	-0.80	0.13	-0.08	PO ₄ ³⁻
Na ⁺	0.17	0.02	-0.14	0.03	0.76	1.00	0.78	0.76	0.98	0.97	0.88	0.80	0.62	0.89	0.81	0.60	0.88	0.92	0.71	0.88	0.91	0.98	0.81	0.92	0.99	0.35	-0.03	-0.79	0.23	-0.07	Na ⁺
Mg ²⁺	0.56	0.47	0.02	0.47	-	0.41	1.00	0.78	0.96	0.98	0.87	0.85	0.60	0.86	0.78	0.61	0.87	0.92	0.66	0.92	0.93	0.97	0.78	0.90	0.98	0.29	-0.04	-0.80	0.15	-0.08	Mg ²⁺
SO ₄ ²⁻	0.55	0.46	0.09	0.52	-	0.08	0.48	1.00	0.82	0.80	0.70	0.77	0.60	0.76	0.70	0.60	0.68	0.77	0.56	0.66	0.86	0.77	0.83	0.89	0.78	0.20	0.17	-0.48	0.36	0.27	SO ₄ ²⁻
Ca ²⁺	0.77	0.33	0.32	0.49	-	-0.01	0.50	0.87	1.00	0.94	0.86	0.74	0.65	0.93	0.83	0.58	0.85	0.89	0.76	0.79	0.91	0.98	0.87	0.95	0.98	0.41	0.03	-0.73	0.37	0.03	Ca ²⁺
Sr	0.79	0.35	0.22	0.43	-	0.02	0.27	0.52	0.78	1.00	0.92	0.87	0.71	0.89	0.86	0.71	0.94	0.92	0.71	0.92	0.93	0.95	0.82	0.91	0.97	0.22	0.12	-0.74	0.17	0.07	Sr
La	0.71	0.46	0.04	0.46	-	0.11	0.27	0.60	0.77	0.92	1.00	0.81	0.84	0.94	0.94	0.80	0.94	0.92	0.83	0.80	0.88	0.89	0.88	0.85	0.88	0.39	0.38	-0.49	0.24	0.30	La
Ce	0.81	0.41	0.28	0.52	-	-0.06	0.27	0.52	0.80	0.92	0.85	1.00	0.59	0.69	0.69	0.67	0.78	0.87	0.48	0.85	0.84	0.80	0.64	0.73	0.79	0.07	0.15	-0.56	-0.02	0.07	Ce
Al	0.92	0.31	0.33	0.54	-	0.13	0.45	0.71	0.92	0.90	0.84	0.87	1.00	0.86	0.96	0.91	0.86	0.72	0.91	0.58	0.71	0.62	0.81	0.69	0.63	0.31	0.76	-0.18	0.27	0.70	Al
Ca	0.83	0.39	0.38	0.50	-	-0.01	0.39	0.71	0.91	0.93	0.88	0.90	0.95	1.00	0.96	0.71	0.89	0.86	0.93	0.69	0.85	0.91	0.92	0.91	0.91	0.48	0.35	-0.54	0.47	0.33	Ca
K	0.88	0.31	0.34	0.51	-	0.14	0.42	0.74	0.93	0.89	0.86	0.87	0.99	0.96	1.00	0.86	0.94	0.84	0.94	0.71	0.84	0.81	0.90	0.84	0.82	0.39	0.56	-0.40	0.32	0.50	K
Mg	0.93	0.35	0.37	0.61	-	-0.01	0.48	0.67	0.88	0.84	0.75	0.80	0.96	0.93	0.93	1.00	0.89	0.77	0.70	0.74	0.77	0.57	0.75	0.63	0.58	0.11	0.68	-0.13	-0.07	0.60	Mg
Ti	0.63	0.71	0.15	0.67	-	-0.30	0.25	0.48	0.61	0.72	0.73	0.76	0.63	0.78	0.63	0.69	1.00	0.94	0.81	0.88	0.91	0.98	0.87	0.83	0.86	0.41	0.03	-0.73	0.08	0.30	Ti
Pb	0.76	0.71	0.14	0.66	-	0.00	0.42	0.45	0.58	0.79	0.79	0.76	0.70	0.80	0.70	0.73	0.91	1.00	0.70	0.88	0.96	0.93	0.87	0.89	0.90	0.39	0.20	-0.53	0.14	0.16	Pb
Na	0.58	0.19	0.57	0.29	-	-0.27	0.22	0.75	0.87	0.66	0.65	0.72	0.76	0.85	0.80	0.75	0.66	0.14	1.00	0.50	0.68	0.73	0.83	0.76	0.74	0.56	0.54	-0.34	0.51	0.51	Na
Mo	0.78	0.43	-0.03	0.55	-	0.24	0.38	0.19	0.39	0.76	0.62	0.62	0.67	0.61	0.62	0.69	0.50	0.71	0.14	1.00	0.89	0.82	0.66	0.75	0.84	0.05	0.04	-0.67	-0.20	-0.05	Mo
Cu	0.39	0.49	-0.16	0.45	-	-0.02	0.13	-0.20	-0.11	0.36	0.22	0.24	0.16	0.21	0.12	0.29	0.43	0.60	-0.16	0.77	1.00	0.92	0.90	0.94	0.91	0.37	0.19	-0.57	0.14	0.19	Cu
Zn	0.25	0.42	-0.20	0.30	-	-0.09	0.03	-0.23	-0.15	0.38	0.24	0.20	0.10	0.19	0.06	0.21	0.42	0.56	-0.18	0.72	0.96	1.00	0.85	0.94	0.99	0.47	-0.01	-0.74	0.31	-0.03	Zn
Sn	0.24	0.43	-0.24	0.37	-	-0.07	0.01	-0.30	-0.25	0.23	0.09	0.10	0.01	0.06	-0.03	0.15	0.33	0.47	-0.29	0.68	0.98	0.96	1.00	0.94	0.83	0.54	0.39	-0.36	0.45	0.44	Sn
Sb	0.20	0.34	-0.15	0.21	-	-0.13	-0.01	-0.31	-0.19	0.35	0.20	0.18	0.05	0.16	0.01	0.17	0.39	0.52	-0.20	0.68	0.94	0.99	0.95	1.00	0.94	0.46	0.15	-0.63	0.44	0.20	Sb
Ba	0.35	0.49	-0.14	0.43	-	-0.07	0.17	-0.23	-0.14	0.31	0.17	0.19	0.11	0.17	0.06	0.26	0.44	0.60	-0.17	0.72	0.99	0.96	0.97	0.94	1.00	0.40	-0.01	-0.79	0.30	-0.03	Ba
Cr	0.67	0.48	-0.09	0.54	-	0.14	0.32	0.04	0.21	0.63	0.48	0.49	0.49	0.47	0.44	0.57	0.50	0.71	0.02	0.96	0.91	0.87	0.85	0.83	0.88	1.00	0.10	-0.08	0.48	0.16	Cr
Mn	0.43	0.52	-0.13	0.45	-	-0.05	0.17	-0.13	-0.01	0.48	0.34	0.34	0.25	0.32	0.21	0.36	0.54	0.69	-0.06	0.80	0.98	0.97	0.95	0.96	0.98	0.93	1.00	0.44	0.15	0.96	Mn
Zr	0.63	0.51	-0.01	0.58	-	0.16	0.18	0.15	0.26	0.65	0.53	0.54	0.53	0.56	0.51	0.58	0.59	0.75	0.17	0.87	0.86	0.80	0.80	0.77	0.80	0.90	0.87	1.00	-0.15	0.48	Zr
Bi	0.43	0.32	-0.11	0.26	-	0.07	0.07	-0.03	0.11	0.64	0.49	0.42	0.38	0.43	0.36	0.41	0.42	0.61	0.01	0.86	0.86	0.91	0.83	0.90	0.82	0.90	0.90	0.88	1.00	0.29	Bi
Fe	0.36	0.47	-0.16	0.40	-	-0.06	0.13	-0.19	-0.09	0.39	0.25	0.24	0.17	0.23	0.12	0.30	0.46	0.61	-0.14	0.77	0.99	0.98	0.97	0.97	0.99	0.91	0.99	0.85	0.89	1.00	Fe
Dp>2.5 μm	PM	OC	EC	SumPAH	PO ₄ ³⁻	Na ⁺	Mg ²⁺	SO ₄ ²⁻	Ca ²⁺	Sr	La	Ce	Al	Ca	K	Mg	Ti	Pb	Na	Mo	Cu	Zn	Sn	Sb	Ba	Cr	Mn	Zr	Bi	Fe	

O grupo de carbono, detetado principalmente na gama de tamanho mais fino, contém apenas OC, EC e espécies de PAH; estas espécies não se correlacionam apreciavelmente com quaisquer outros constituintes, indicando que os processos que regulam a formação do aerossol carbonáceo (por exemplo, regime do motor) não intervêm significativamente na emissão de outros traçadores, mesmo aqueles que são emitidos através do tubo de escape.

O grupo com maiores intercorrelações é centrado no Al e inclui elementos como La, Ce, Ca, Rb e K, refletindo uma origem a partir do solo (dominando a fração grosseira); as partículas resultantes da desagregação mecânica da superfície das vias e da ressuspensão da poeira de estrada encontram-se geralmente na fração grosseira (Wehner et al., 2002), sendo constituídas por vários destes metais.

O grupo centrado no Cu contém elementos como o Mn, o Fe, o Sn, o Sb, o Ba e o Zn e parece estar relacionado com o desgaste mecânico do carro. A inter-variabilidade das concentrações dentro deste grupo não permite uma diferenciação entre as emissões de desgaste de travões e de pneus. O Cu, Mn, Co, Cd, Ni, Pb e Zn são normalmente associados ao desgaste dos pneus, mas o Zn, Cr, Cu, Fe, Ba, Sb e Sn são também frequentemente relacionados com a abrasão dos travões (Amato et al., 2009b; Garg et al., 2000; Grieshop et al., 2006; Lough et al., 2005; Querol et al., 2007; Sternbeck et al., 2002; Thorpe e Harrison, 2008). Dietl et al. (1997) e Amato et al. (2009b) sugeriram o Sb como um traçador para o desgaste dos travões. Nas amostras do túnel do Marquês, o Sb está correlacionado no $PM_{2,5-10}$ com o Cu e o Ba (ambos com um $r = 0,94$). Estes metais atingiram as concentrações mais elevadas no sentido descendente, quando a atividade de travagem é máxima, revelando assim, a forte ligação com o desgaste das pastilhas de travão e dos pneus (para mais detalhes, ver a Figura A1 em anexo). O Zn é conhecido como um dos constituintes dos pneus (Sorme et al., 2001) e de aditivos de óleo de motor (Huang et al., 1994).

3.2.2. Compostos carbonáceos

A Figura 3.1 mostra a distribuição por tamanhos das médias de EC e OC para os sentidos descendente e ascendente. As concentrações destes constituintes carbonáceos no PM_{10} foram, em geral, mais elevadas para a amostragem no sentido ascendente, nas condições em que o motor está mais em “esforço”, em oposição a outros compostos, que são na sua maioria mais

elevados nas amostras obtidas quando a circulação rodoviária se fazia essencialmente no sentido descendente. Uma exceção ocorre para o OC determinado em partículas de granulometrias menos finas, uma indicação da importância dos pneus, dos travões e do desgaste da superfície da estrada para a produção de matéria orgânica grosseira do aerossol.

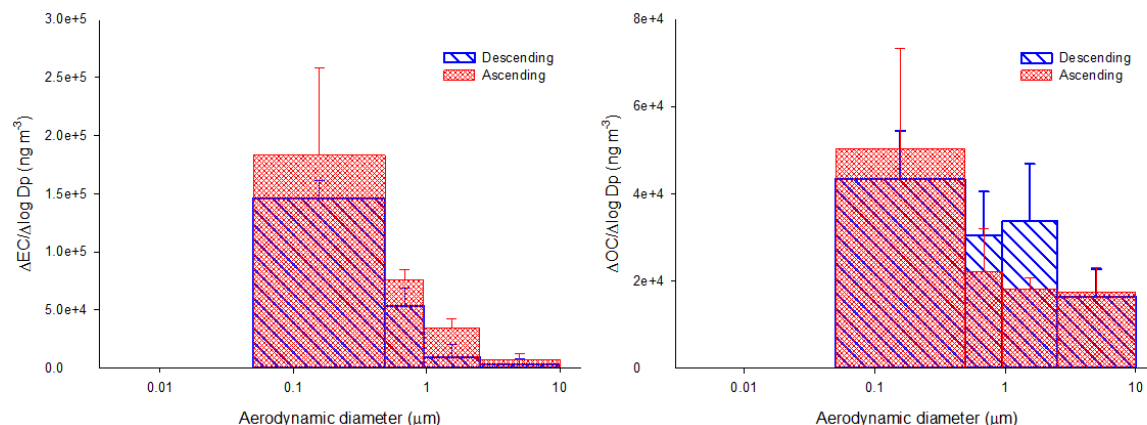


Figura 3.1. Distribuição por tamanhos das médias (e desvios padrão) do EC e OC para os sentidos descendente e ascendente.

Nas partículas mais finas, o EC e o OC constituem uma grande fração da massa total (53% do $PM_{0.5}$). A distribuição por tamanhos do EC foi unimodal, com valores máximos nas partículas mais finas. A distribuição por tamanhos de OC é de algum modo diferente, em especial no percurso descendente, com uma segunda moda, em intervalos de tamanhos mais grosseiros, correspondendo provavelmente a emissões provenientes da abrasão mecânica durante a travagem. É de notar cerca de 30% das pastilhas dos travões são feitas de carbono.

As partículas carbonosas do aerossol emitidas para a atmosfera, tais como os PAHs, constituem motivo de preocupação, uma vez que muitos são conhecidos como cancerígenos e/ou mutagénicos (I.A.R.C., 2013). Os PAHs medidos na fase particulada no túnel do Marquês de Pombal permitiram verificar que estes hidrocarbonetos estão ainda mais concentrados nas partículas mais finas do que o EC e o OC. Os compostos com baixo peso molecular (dois e três anéis) representam cerca de 46% da massa total de PAHs detetados nas partículas, sugerindo uma forte influência das emissões de veículos a diesel na produção local destes constituintes (Oliveira et al., 2011; Pereira et al., 2002). Deve salientar-se que, à temperatura ambiente, os PAHs de baixo peso molecular encontram-se sobretudo na fase gasosa. Tendo em conta que foram apenas medidos os PAHs na fase particulada, os montantes globais dos compostos aromáticos

polinucleares mais voláteis podem realmente chegar a níveis muito significativos. Em geral, os PAHs medidos não se correlacionam claramente com outros compostos/elementos analisados nas partículas. As exceções são o perileno e o indeno [1,2,3-cd] fluoranteno que se correlacionam bem com alguns elementos de terras raras (La, Sm, Gd), Al e Mg na fração grosseira ($r^2 \geq 0,84$). É possível que parte destes PAHs, principalmente nas frações mais grosseiras, seja originária da ressuspensão de pó de estrada. Uma discussão mais completa e detalhada sobre a distribuição e especiação dos PAHs observados neste túnel pode ser encontrada em Oliveira et al. (2011).

3.2.3. Rácio (OC/EC) no túnel do Marquês de Pombal

As concentrações médias de OC e EC no túnel foram respetivamente, 72 e 185 $\mu\text{g m}^{-3}$ para o PM_{10} e 57 e 176 $\mu\text{g m}^{-3}$ para o $\text{PM}_{2,5}$. Estes valores foram cerca de 10 e 20 vezes maiores que os normalmente encontrados em local aberto de tráfego urbano, mostrando uma contribuição esmagadora das emissões frescas de veículos para as concentrações de matéria particulada carbonácea. A Figura 3.2 apresenta a distribuição por tamanhos da média das partículas em suspensão, de carbono total e do rácio OC/EC dentro do túnel. As partículas de aerossol foram claramente enriquecidas em carbono nas frações mais finas. No PM_{10} , a razão OC/EC diminui dos tamanhos maiores para os mais pequenos, como resultado de uma associação preferencial do EC com partículas mais finas.

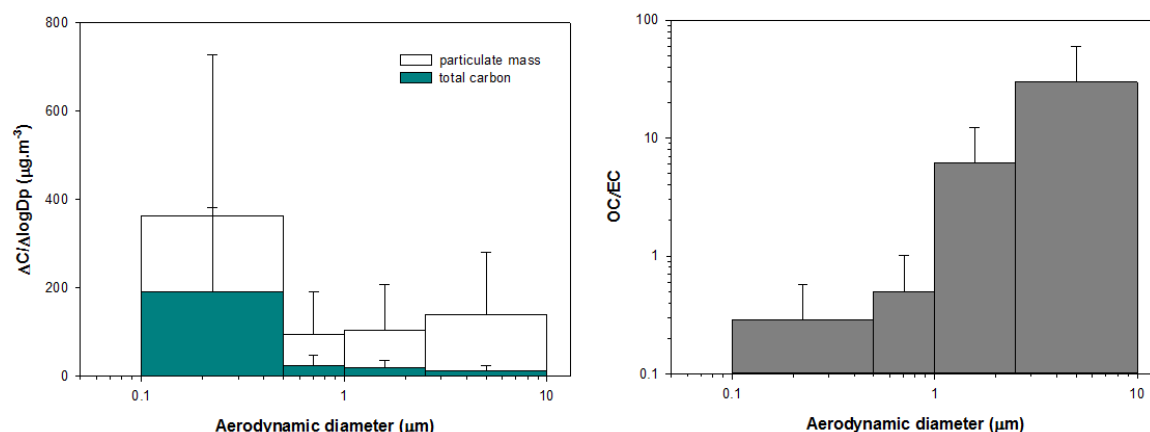


Figura 3.2. Distribuição por tamanhos da média (e desvio padrão) do PM, do carbono total e do rácio OC/CE no aerossol urbano, recolhido no túnel Marquês Pombal, Lisboa.

As medições no túnel também revelaram razões OC/EC significativamente mais baixas do que os valores mínimos para as áreas urbanas de fundo descritos em Pio et al. (2011). Razões OC/EC iguais a 0,33 e 0,47 foram encontrados para as partículas de PM_{10} e valores ainda mais baixos (0,29 e 0,37) foram observados para o $PM_{2,5}$ (Figura 3.3). O rácio depende aparentemente do modo de funcionamento do motor, com os maiores índices registados em condições de desaceleração/travagem. Estas diferenças provavelmente resultaram de maiores emissões de EC quando o motor está em esforço, durante a condução no sentido ascendente, ou da maior produção de OC durante a desaceleração/travagem quando a condução é efetuada no sentido descendente.

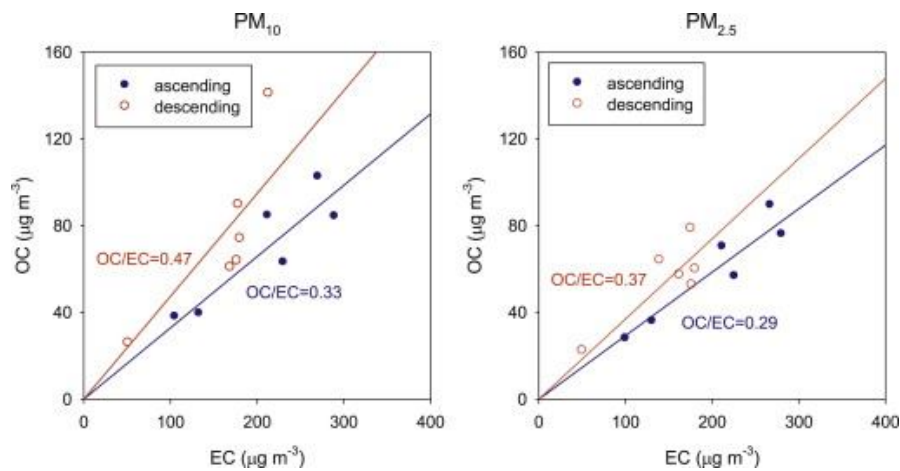


Figura 3.3. Concentrações de OC e EC no PM_{10} e $PM_{2,5}$ em amostras de aerossóis coletadas no túnel do Marquês de Pombal, Lisboa. As linhas contínuas representam as melhores retas de ajuste de regressão linear entre os dados, passando pela origem.

Estes resultados são semelhantes à razão média OC/EC de 0,4-0,6 em partículas totais em suspensão (PTS), referido por Castro (1997) para um túnel rodoviário em Birmingham a partir de medições efetuadas com o mesmo método analítico. A prevalência de EC sobre as concentrações de OC também foi observada em estudos de outros túneis rodoviários, utilizando diferentes métodos de análise, tal como se indica na Tabela 3.3.

Tabela 3.3. Rácios médios de OC/EC encontradas no ar ambiente de túneis rodoviários (Pio et al., 2011).

Localização	Tipo de aerossol	OC/EC	Método analítico	Referência
Queensway, túnel urbano em Birmingham, UK	TSP	0,6	Termo-ótico, transmitância	(Castro, 1997)
Túnel de Sepulveda, Los Angeles, USA	PM ₁₀ PM _{2,5}	0,80 0,76	Termo-ótico, reflectância	(Gillies et al., 2001)
Túnel de Buk-Ak, Seul, Coreia do Sul	Coarse (>2,1 µm) Fine (<2,1 µm)	0,27 0,21	Termo-ótico, reflectância	(Ma et al., 2004)
Túnel de Kaisermühlen, Viena, Áustria	PM ₁₀ PM _{2,5}	0,90 0,30	Combustão térmica 2 passos	(Handler et al., 2008)
Túnel de Zhujiang, Guangzhou, China	PM _{2,5}	0,49	Termo-ótico, transmitância	(He et al., 2008)
Túnel de Chung-Liao, Sul de Taiwan	PM _{2,5}	0,4-0,6	Combustão térmica 2 passos	(Hung-Lung e Yao-Sheng, 2009)
Túnel urbano, Marseille, França	PM ₁₀ PM _{2,5}	0,61 0,53	Termo-ótico, transmitância	(El Haddad et al., 2009)
Túnel de Marquês de Pombal	PM ₁₀ PM _{2,5}	0,33-0,42 0,29-0,37	Termo-ótico, transmitância	

3.2.4. Elementos traçadores

Como referido anteriormente, a maior parte dos elementos analisados permite efetuar uma diferenciação em dois grupos: um grupo associado com o solo, que inclui o Al, La, Ce, Sr, Ca, K, e Mg, e um segundo grupo que resulta da abrasão mecânica das peças do motor e do carro, tais como os travões e os pneus, que inclui o Cu, Mn, Fe, Zn, Sn, Sb, Ba, Pb, Zr, Cr e Bi. Apesar de uma separação óbvia entre os dois grupos nas partículas grosseiras, a maioria dos elementos são mais mutuamente inter-correlacionados na fração mais fina (ver Tabela 3.2).

Dos atuais e anteriores estudos dedicados à distribuição das fontes de aerossol urbano (e.g. Oliveira et al. (2010)) há a indicação de que o Cu é um bom traçador para as emissões de desgaste do tráfego rodoviário. Por isso, será dedicada uma atenção especial à avaliação das inter-relações entre o Cu e as outras espécies. Amato et al. (2011a) identificaram rácios traçadores característicos do tráfego rodoviário, tais como Cu/Sb = 8,0, Cu/Sn = 5,4 e Sn/Sb = 1,5 para o PM₁₀. Os valores destes rácios são muito semelhantes aos encontrados no túnel Marquês de Pombal

(10,6, 4,6 e 2,3, respetivamente). A Figura 3.4 apresenta as relações entre os níveis de Cu e as concentrações de Fe, Mn, Sn e Cr. Estes oligoelementos têm uma relação altamente linear constante em todas as gamas de tamanho (exceto para o PM_{0.5} para as associações Fe/Cu e Mn/Cu, cujo $r^2 = 0,19$), indicando uma única origem e composição, transversal às várias granulometrias.

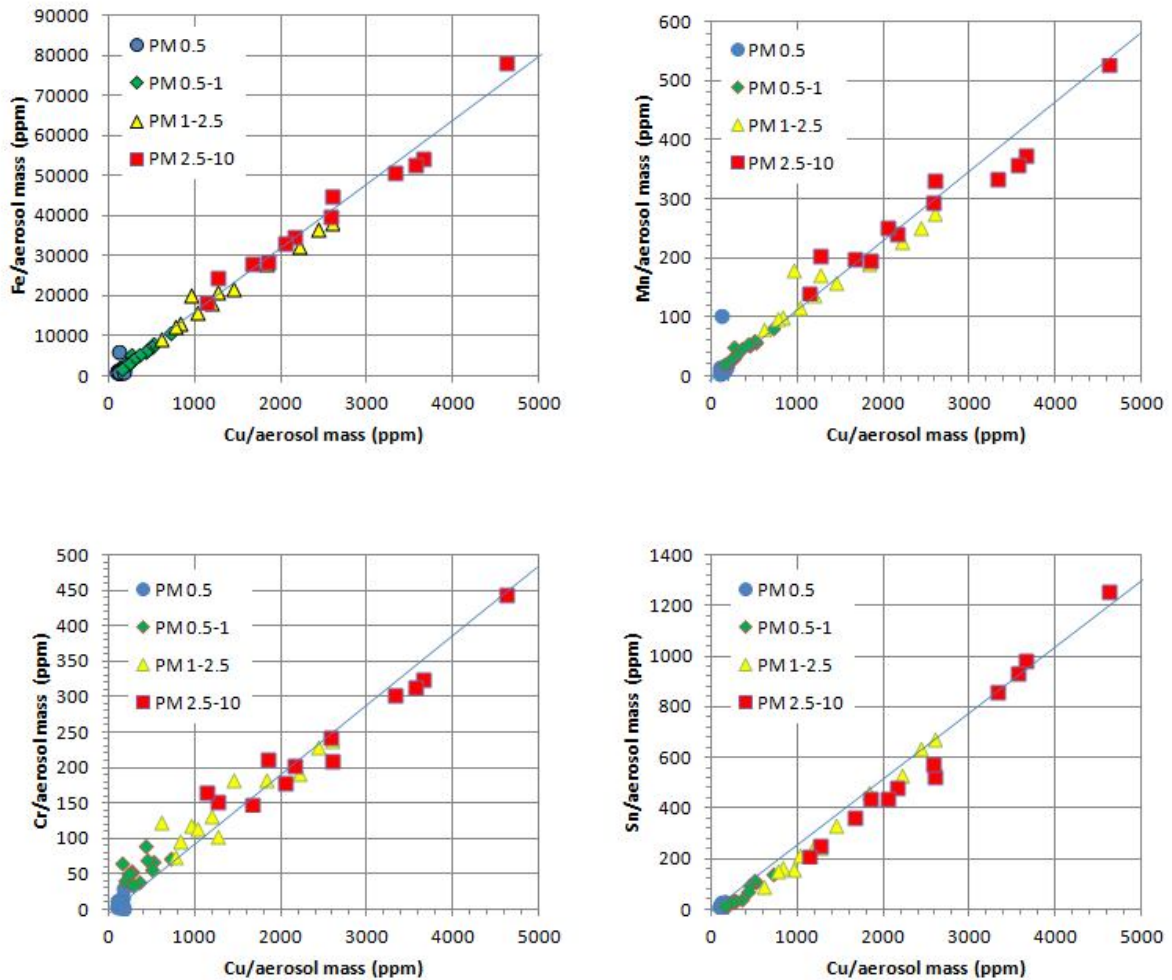


Figura 3.4. Relações entre os níveis de Cu e as concentrações de Fe, Mn, Sn e Cr. As concentrações são apresentadas em massa do elemento, em cada fração de tamanho, por massa total de PM₁₀.

Os valores das razões lineares entre Cu e os diferentes elementos são discriminados no Tabela 3.4. Estes rácios lineares podem ser usados para quantificar as fontes do aerossol atmosférico se o Cu não for emitido por outras fontes, como parece ser o caso nos ambientes urbanos.

Tabela 3.4. Rácios de elementos específicos com o cobre, para o $PM_{0,5}$ e $PM_{0,5-10}$.

	$PM_{0,5}$	$PM_{0,5-10}$
Fe/Cu		16
Zn/Cu	4,8	0,24
Mn/Cu		0,11
Cr/Cu		0,10
Sn/Cu		0,23
Ba/Cu	6,4	0,27
Sb/Cu		0,08

Uma pesquisa de rácios elementos/Cu reportados para outros túneis e estradas movimentadas revelou uma importante variabilidade nos valores (Tabela 3.5). No entanto, as razões Fe/Cu observadas na maioria dos túneis e nas estradas movimentadas têm uma magnitude similar, com uma média de 21, valor comparável ao obtido no túnel do Marquês de Pombal de 16.

Tabela 3.5. Fatores médios de emissão (EF) para o Cu e Fe e razões mássicas Fe/Cu em estudos de túneis rodoviários e estradas movimentadas.

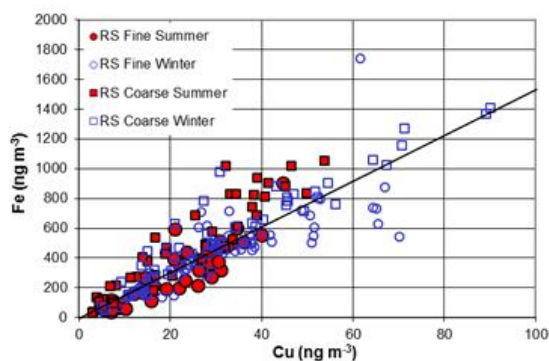
	Fração	EF (Cu) ($\mu\text{g vkm}^{-1}$)	EF (Fe) ($\mu\text{g vkm}^{-1}$)	Fe/Cu
Túnel Rodoviário				
Chung Liao (Hung-Lung e Yao-Sheng, 2009)	$PM_{2,5-10}$	7	1560	223
	$PM_{2,5}$	37	580	16
	TSP	198	6,6	0,03
Kaisermühlen (Hung-Lung e Yao-Sheng, 2009)	PM_{10}	156	3400	22
	$PM_{2,5}$	41	770	19
Zhujlang (Hung-Lung e Yao-Sheng, 2009)	$PM_{2,5}$	34	1120	33
Sepulveda (Gillies et al., 2001)	$PM_{2,5}$	170	2790	17
	^a $PM_{2,5}$	98	7000	71
Pittsburgh (Grieshop et al., 2006)	^b $PM_{2,5}$	145	5400	37
	^c $PM_{2,5}$	209	4900	23
Malraux (Fabretti et al., 2009)	$PM_{2,5}$			16
Shing Mun (Cheng et al., 2010)	$PM_{2,5}$	48	950	20
Kilborn (Lough et al., 2005)	PM_{10}	83	13000	157
	$PM_{2,5}$	41	510	12
Howell (Lough et al., 2005)	PM_{10}	100	29000	29
	$PM_{2,5}$	12	550	46
Jânio Quadros (Sánchez-Ccoyllo et al., 2009)	TSP	261	7760	29
Marquês de Pombal (Lisboa, 2008)	PM_{10}			16
Estradas				
Canyon – desgaste de travões (Richard et al., 2011)	PM_{10}	110	1800	16
Canyon – desgaste de travões + ressuspensão (Richard et al., 2011)	PM_{10}	480	6900	14
Autoestrada (Richard et al., 2011)	PM_{10}	48	900	19
Beira de estrada (Amato et al., 2011b)	PM_{10}			17

a) Camião, manhã cedo; **b)** Alta velocidade, meio-dia **c)** baixa velocidade, hora de ponta; as unidades são em $\mu\text{g kg}^{-1}$ fuel.

As medições realizadas durante a última década em estradas urbanas e suburbanas portuguesas (Figura 3.5) mostram que esta razão é frequentemente observada, em especial para as partículas grosseiras amostradas junto à estrada. Isto indica que o Cu e o Fe são, principalmente, das emissões dos automóveis. A obtenção, nalguns casos, de uma linha mínima sugere que o Fe pode ter outras possíveis fontes, além das emissões dos automóveis. Na fração fina, o Cu particulado detetado em meio urbano pode ter outras origens, além do desgaste do carro, e a relação Fe/Cu pode diminuir abaixo de 16, para algumas amostras.

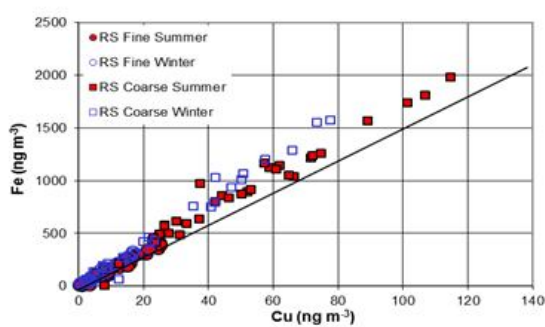
Porto

a) Rotunda da Boavista, (Oliveira et al., 2010)



Lisboa

b) Avenida da Liberdade – Tráfego



c) Bobadela – suburbano, (Almeida et al., 2006b)

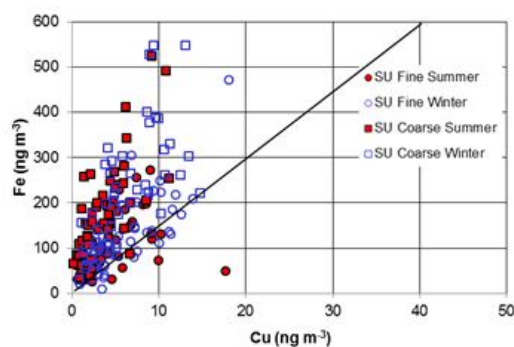


Figura 3.5. Concentrações de Fe e Cu nas frações fina e grosseira de amostras de aerossóis recolhidas no Porto e em Lisboa no verão e no inverno (RS-Tráfego; SU-Suburbano). A linha sólida representa o melhor ajuste linear dos dados no túnel Marquês de Pombal.

A Figura 3.6 mostra as correlações entre os níveis de Zn e Ba, e o Cu, para as diferentes frações de tamanho. Estes dados demonstram claramente a dupla origem do Ba e do Zn, com uma fração importante destes elementos produzidos diretamente a partir das emissões de gases de escape na forma de partículas $<0,5 \mu\text{m}$. O Zn, na fração fina, tinha sido previamente associado às emissões resultantes das tubagens de óleo lubrificante (Huang et al., 1994).

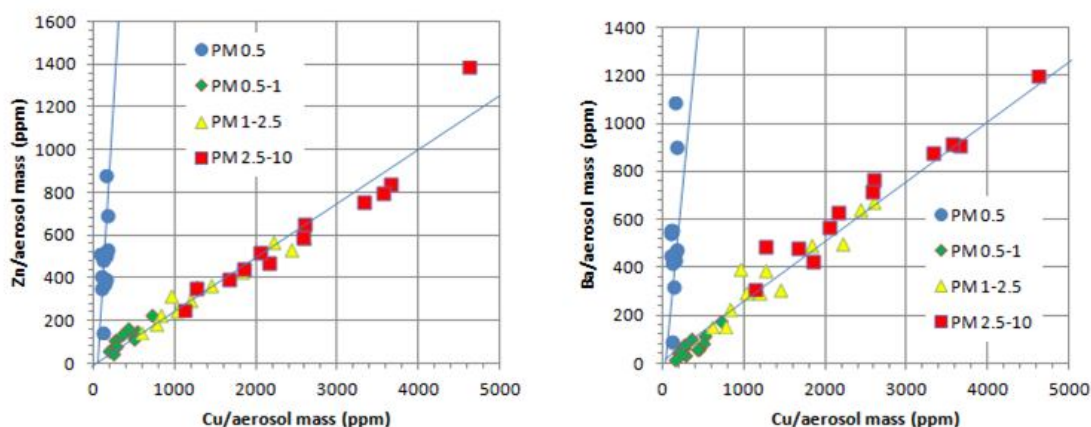


Figura 3.6. Relações entre a concentração de Zn e Ba, com o Cu na massa de aerossol. As duas retas sólidas representam a melhor linha de ajuste da regressão linear para a fração mais fina e para as outras frações, passando pela a origem. As concentrações são apresentadas em massa do elemento, em cada fração de tamanho, por massa total de PM_{10} .

Nas frações grosseiras, o Zn é normalmente associado às emissões de desgaste de pneus (Thorpe e Harrison, 2008) enquanto o Ba tem sido sugerido como um potencial traçador para solos das estradas contaminados (Schauer et al., 2006). Birmili et al. (2006) e Sanders et al. (2003) associaram o Ba ao desgaste dos travões. No entanto, uma vez que, no presente estudo, este só se correlaciona com elementos crustais, o Ba provavelmente surge do solo, e não das emissões diretas do desgaste de travões. É interessante notar que a relação Ba/Zn é mantida constante nas frações grosseira e fina, o que pode indicar uma fonte comum para as distintas granulometrias de partículas (Figura 3.7).

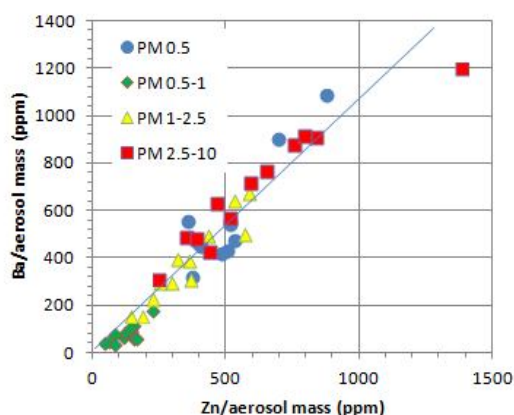


Figura 3.7. Relação entre as frações mássicas de Ba e Zn no aerossol. A linha sólida representa o melhor ajuste de regressão linear para todos os dados de cada uma das frações, passando pela origem. As concentrações são apresentadas em massa do elemento, em cada fração de tamanho, por massa total de PM_{10} .

Os rácios La/Ce mostraram uma tendência decrescente das granulometrias mais grosseiras para as mais finas: $PM_{10} = 0,27$, $PM_{2,5} = 0,25$, $PM_1 = 0,22$ e $PM_{0,5} = 0,15$. A razão La/Ce para o $PM_{2,5}$ é semelhante ao obtido (0,2) em estudos realizados em túneis nos Estados Unidos da América (Huang et al., 1994; Kulkarni et al., 2006). O uso de conversores catalíticos nos automóveis contribui para o fracionamento atmosférico dos lantanídeos, criando distintas anomalias geoquímicas antropogénicas, dado que estes elementos raramente são fracionados por processos geológicos naturais. Assim, as partículas emitidas pelos escapes dos veículos provenientes do desgaste térmico e mecânico dos conversores catalíticos mostraram claramente valores de La/Ce inferiores aos rácios típicos observados em materiais crustais (Moreno et al., 2009).

3.2.5. Substâncias inorgânicas solúveis

A partir da Tabela 3.1. é possível concluir que a fração de aerossol solúvel em água se encontra maioritariamente em partículas submicrométricas. A comparação com os correspondentes elementos analisados por ICP-MS e ICP-AES mostra que uma fração importante dos elementos, tais como enxofre, sódio, potássio, magnésio e cálcio, estão presentes em partículas que são insolúveis, principalmente nas frações grosseiras. Isto é provavelmente devido à ocorrência de compostos de enxofre insolúveis, tais como barite e constituintes orgânicos sulfurosos,

carbonatos de cálcio e de magnésio e aluminos-silicatos de Na-K-Mg associados ao pó da estrada. A comparação das concentrações absolutas das substâncias inorgânicas solúveis em água com dados anteriores obtidos numa área suburbana de Lisboa por Almeida et al. (2005) revela enriquecimentos importantes, no interior do túnel, de NO_3^- , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} e Ca^{2+} , na fração fina, e de NH_4^+ , K^+ e Ca^{2+} , na fração grosseira.

Nas frações mais grosseiras, os iões Na^+ e Mg^{2+} parecem estar relacionados com o sal marinho, dado que os rácios $\text{Na}^+/\text{Mg}^{2+}$ obtidos são semelhantes ao da água do mar. Para o $\text{PM}_{0.5}$, no entanto, existe um elevado enriquecimento de Na^+ , em comparação com Mg^{2+} (Figura 3.8).

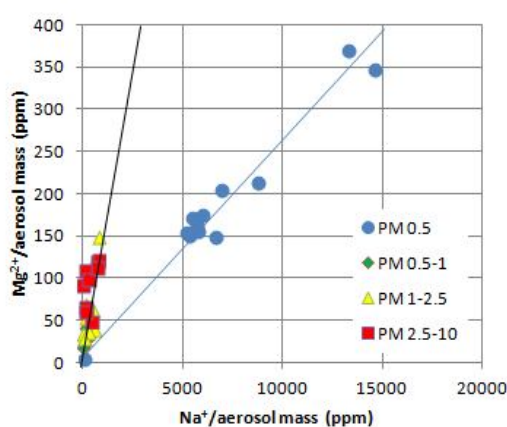


Figura 3.8. Concentrações de Mg^{2+} e Na^+ em quatro frações de tamanho no aerossol do túnel do Marquês de Pombal. A linha inferior representa o melhor ajuste linear dos dados $\text{PM}_{0.5}$, passando pela origem. A linha superior representa o rácio $\text{Mg}^{2+}/\text{Na}^+$ da água do mar. As concentrações são apresentadas em massa do elemento, em cada fração de tamanho, por massa total de PM_{10} .

Os níveis de Na^+ na fração mais fina são altamente correlacionadas com o fosfato (Tabela 3.2). Os fosfatos apresentam níveis importantes no $\text{PM}_{0.5}$, sendo provavelmente originados a partir de componentes dos óleos lubrificantes (Maricq, 2007; Shields et al., 2007). A maior parte do sulfato, predominantemente formado a partir de processos de conversão gás partícula, também é concentrada no $\text{PM}_{0.5}$. A concentração de ião sulfato tende a ser mais elevada no interior do túnel na área suburbana de Lisboa, mas esta diferença não é tão significativa quanto a da massa total e das concentrações de carbono (Almeida et al., 2005). Isto indica a possibilidade de uma contribuição importante de ião sulfato a partir do exterior e do transporte a longa distância. O aerossol do túnel contém quatro vezes mais enxofre do que o enxofre total detetado sob a forma de ião sulfato, o que indica uma maior associação deste elemento com outros materiais, tais

como a barite insolúvel, um dos principais constituintes das pastilhas de travões (Querol et al., 2008a), dado que a barite (BaSO_4) substituiu o amianto na composição dessas peças de automóveis. No entanto, com base no balanço mássico do Ba, isto pode explicar apenas uma pequena fração (4%) do enxofre insolúvel em água observado (Adachi e Tainosho, 2004; Sternbeck et al., 2002). Deve salientar-se que a concentração média de Ba nas partículas grosseiras do túnel foi de 449 ng m^{-3} , enquanto as concentrações fora do túnel foram notavelmente mais baixas, sugerindo uma origem em emissões automóveis de não exaustão no túnel. O enxofre também pode ter origem a partir do MoS_2 usado como lubrificante em travões (Amato et al., 2009b) e a partir de formas orgânicas de enxofre.

3.3. Composição química dos aerossóis em Lisboa

3.3.1. Condições meteorológicas durante os períodos de amostragem

As condições atmosféricas foram bastante variáveis durante o período de inverno e muito constantes durante o verão. Como consequência, nos dois períodos de amostragem, as concentrações do PM foram influenciadas pelo encadeamento dos diferentes eventos (Figura 3.9). No verão, ocorreu apenas um dia de precipitação que coincide com o menor valor de radiação solar e, como seria de esperar, menor concentração de PM. No inverno, os dias de maior radiação solar também correspondem a maiores concentrações de PM.

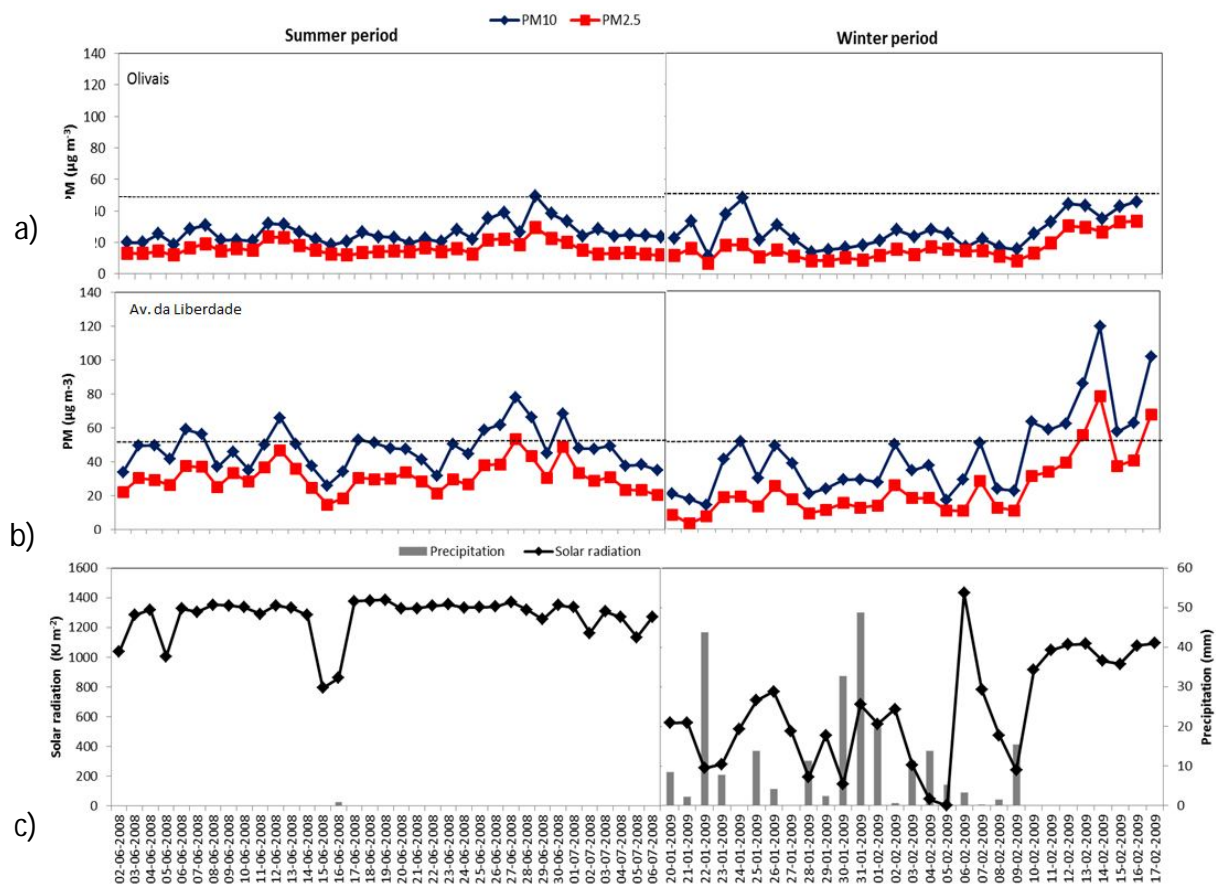


Figura 3.9. Concentrações diárias de PM registadas nos Olivais (a) e na Av. da Liberdade (b) durante Junho de 2008 (período de verão) e janeiro e fevereiro de 2009 (período de inverno). Média diária de radiação solar e níveis de precipitação diária acumulados, registados nas respetivas estações de qualidade do ar (c).

Para saber a origem das massas de ar que chegam à área de estudo, foram rastreadas trajetórias retrógradas para os dois períodos de amostragem utilizando o modelo HYSPLIT (http://ready.arl.noaa.gov/HYSPLIT_traj.php). Os cálculos foram realizados para três alturas (500, 1500 e 3000 m), a partir das 08:00 UTC, com 120 h de rota.

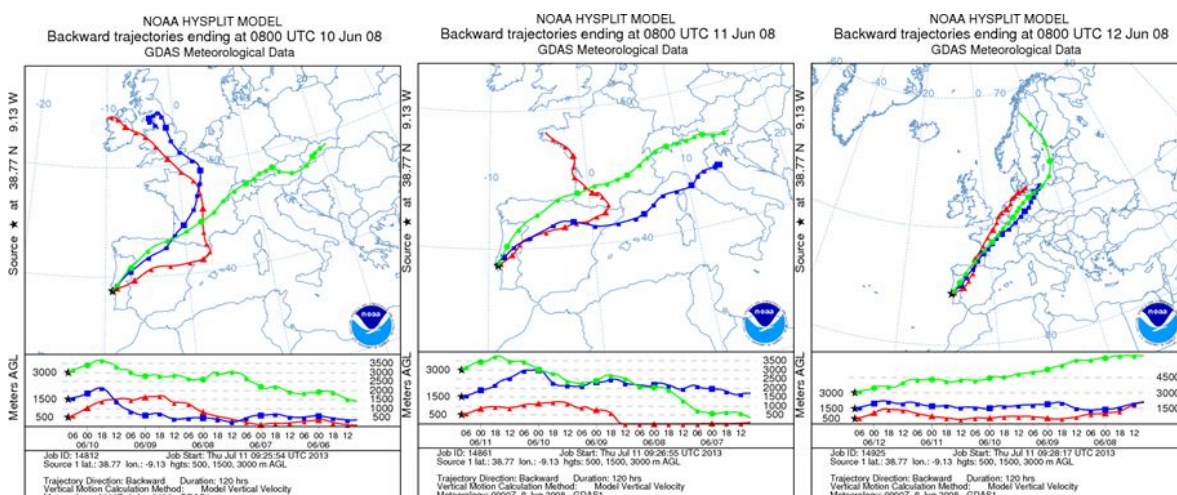


Figura 3.10. Retro trajetórias obtidas para os dias 10, 11 e 12 de junho na cidade de Lisboa.

As massas de ar atmosféricas foram relativamente constantes durante os dois períodos de amostragem (anexo, Figuras A2 e A3). No verão, as massas de ar têm origem principalmente Atlântica com um fluxo sinótico de Noroeste. Excetuam-se os dias 10, 11 e 12, os quais se caracterizam por massas de ar originárias na Europa (Figura 3.10), o que pode justificar uma menor concentração dos iões Na^+ e Cl^- e um aumento de Ca^{2+} nestes três dias. No inverno, as massas de ar têm origem principalmente na América do Norte.

3.3.2. Concentrações de PM em Lisboa

A concentração mássica média do $\text{PM}_{2,5}$ na Av. da Liberdade foi de 31 e 24 $\mu\text{g m}^{-3}$ no verão e no inverno respetivamente, e nos Olivais foi de 16 $\mu\text{g m}^{-3}$ em ambos os períodos de amostragem. Estes níveis são principalmente devido às partículas antropogénicas de fontes locais e de transporte de longo alcance. A concentração mássica média do $\text{PM}_{2,5-10}$ na Av. da Liberdade foi de 17 e 20 $\mu\text{g m}^{-3}$ no verão e no inverno respetivamente, e nos Olivais foi de 10 e 11 $\mu\text{g m}^{-3}$. Ambas as frações $\text{PM}_{2,5-10}$ e $\text{PM}_{2,5}$ apresentaram concentrações mais elevadas na Av. da Liberdade do que nos Olivais (Tabela 3.6). As concentrações mássicas estão em geral de acordo com outros estudos realizados sobre aerossóis em Lisboa (Almeida et al., 2005; Alves et al., 2002), e da mesma gama de valores, encontrados para outros ambientes de tráfego e de fundo urbano Europeus (Tabela 3.6).

Tabela 3.6. Concentração média e os valores de desvio padrão ($C \pm DP$) dos constituintes de PM_{10} , em ppm (w/w de PM_{10}) e percentagem mássica de OC e EC, para as frações fina e grosseira.

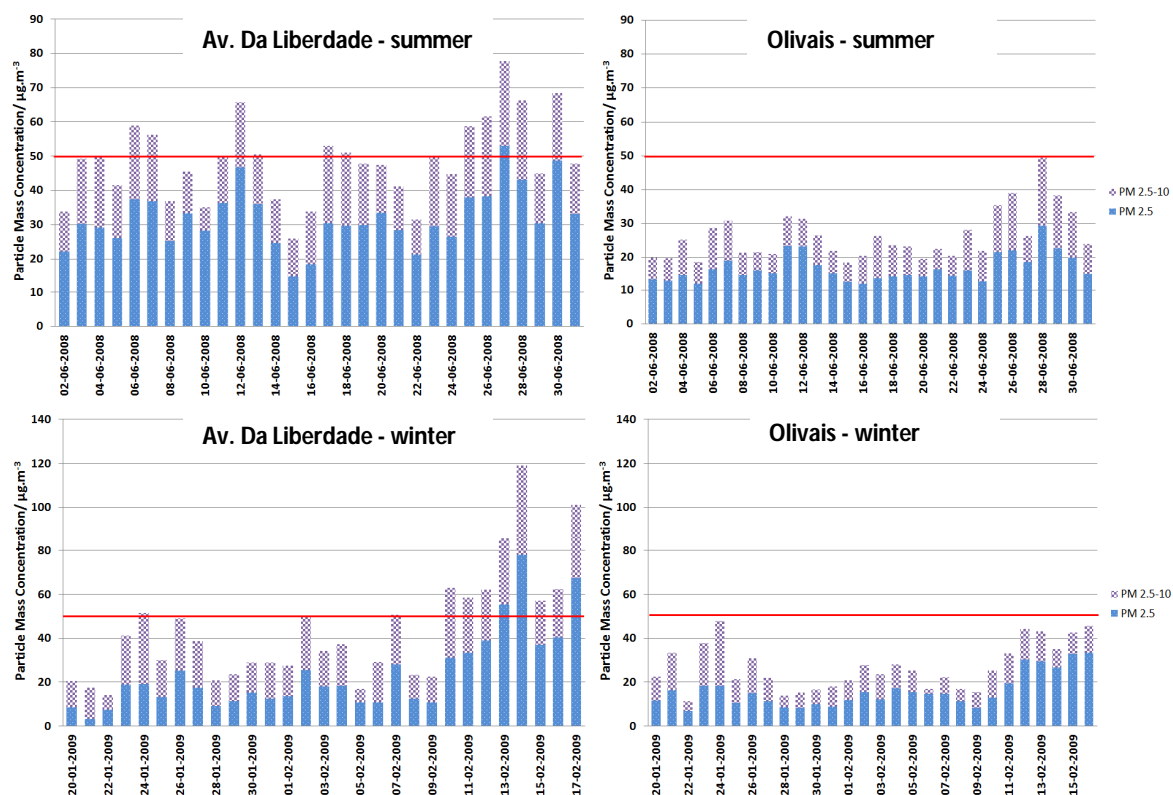
	Avenida da Liberdade			Olivais		
	PM_{10} ppm	$PM_{2.5-10}$ %	$PM_{2.5}$ %	PM_{10} ppm	$PM_{2.5-10}$ %	$PM_{2.5}$ %
Verão						
Massa Total	48 ± 12 ($\mu g m^{-3}$)	35 ± 5.7	65 ± 5.7	26 ± 6.7 ($\mu g m^{-3}$)	38 ± 7.7	62 ± 7.7
OC	141 ± 31	22 ± 5.0	78 ± 5.0	102 ± 31	19 ± 4.6	81 ± 4.6
EC	151 ± 37	2.3 ± 2.5	98 ± 2.5	48 ± 12	4.6 ± 4.2	95 ± 4.2
Na^+	22 ± 17	86 ± 12	15 ± 12	51 ± 31	76 ± 15	24 ± 15
Mg^{2+}	2.6 ± 1.8	78 ± 12	22 ± 12	6 ± 4.1	75 ± 10	25 ± 10
Ca^{2+}	32 ± 11	89 ± 8.9	11 ± 8.9	36 ± 12	78 ± 7.9	22 ± 7.9
Cl^-	24 ± 19	81 ± 24	19 ± 24	57 ± 44	84 ± 20	16 ± 20
NO_3^-	29 ± 16	83 ± 11	17 ± 11	62 ± 23	72 ± 10	28 ± 10
SO_4^{2-}	52 ± 30	60 ± 18	40 ± 18	115 ± 68	25 ± 12	75 ± 12
NH_4^+	7.8 ± 6.5	40 ± 24	60 ± 24	22 ± 11	16 ± 14	84 ± 13
K^+	3.4 ± 4.1	66 ± 34	44 ± 24	4.6 ± 3.1	47 ± 23	53 ± 23
Inverno						
Massa Total	41 ± 27 ($\mu g m^{-3}$)	49 ± 11	51 ± 11	24 ± 13 ($\mu g m^{-3}$)	41 ± 11	59 ± 11
OC	102 ± 58	25 ± 5.9	75 ± 5.9	113 ± 84	21 ± 15	79 ± 15
EC	119 ± 57	2.7 ± 3.3	97 ± 3.2	113 ± 51	1.8 ± 2.3	97 ± 6.3
Na^+	68 ± 51	87 ± 7.2	16 ± 18	82 ± 52	79 ± 4.9	21 ± 4.9
Mg^{2+}	10 ± 7.1	85 ± 10	18 ± 8.6	13 ± 7.7	79 ± 9.4	21 ± 9.4
Ca^{2+}	32 ± 22	94 ± 7.2	13 ± 19	24 ± 19	87 ± 7.9	13 ± 8.2
Cl^-	123 ± 93	85 ± 10	15 ± 10	142 ± 99	82 ± 6.7	17 ± 6.7
NO_3^-	23 ± 15	66 ± 19	36 ± 23	34 ± 18	57 ± 15	43 ± 15
SO_4^{2-}	33 ± 17	73 ± 16	30 ± 21	42 ± 15	59 ± 14	40 ± 14
NH_4^+	3.1 ± 2.4	61 ± 20	39 ± 20	4.3 ± 3.8	49 ± 24	51 ± 24
K^+	3.1 ± 1.9	85 ± 17	16 ± 10	3.5 ± 1.4	57 ± 17	43 ± 17

Os valores de PM durante o fim de semana são inferiores aos observados durante a semana (Figura 3.10) em ambos os períodos de amostragem, confirmando que as emissões de tráfego são a principal contribuição existente naqueles pontos de amostragem.

Na Av. da Liberdade ocorreram mais de dez excedências do valor limite diário de PM_{10} (em 30 dias de amostragem no verão e 28 no inverno) estabelecido pela Diretiva Europeia (Figura 3.11). Estas excedências ocorreram devido a eventos de poluição local. No local de fundo urbano, não foi excedido o valor limite diário de PM_{10} , quer no verão, quer no inverno.

Tabela 3.7. Concentrações mássicas médias ($\mu\text{g m}^{-3}$) do PM_{10} , $\text{PM}_{2,5}$ e PM_1 obtidas em diferentes cidades Europeias em campanhas de amostragem no verão e no inverno.

	PM_{10}		$\text{PM}_{2,5}$		PM_1	
	Verão	Inverno	Verão	Inverno	Verão	Inverno
Tráfego						
Madrid (este estudo)	38,5	34,5	28,6	25,2	23,4	20,1
Toulouse (Calvo et al., 2008)	12,5	16,7	10,2	13,7		
Thessaloniki (Terzi et al., 2010)	42	52				
Barcelona (Viana et al., 2006)	29,5	34,0	16,4	25,8		
Praga (Schwarz et al., 2008)	41	26				
Fundo urbano						
Madrid (este estudo)	21,4	17,9	16,6	13,5	13,4	10,7
Zurique (Minguillón et al., 2012)	14	25			7	17
Ghent (Viana et al., 2007)	19,9	28,6	12,4	24,6		
Praga (Schwarz et al., 2008)	20	38,1				

**Figura 3.11.** Distribuição por tamanhos do PM no local de tráfego e no fundo urbano, no verão e no inverno em Lisboa. A linha a vermelho representa o limite diário de PM_{10} ($50 \mu\text{g m}^{-3}$) estabelecido pela Diretiva Europeia 2008/50/CE.

A média do rácio $\text{PM}_{2,5}/\text{PM}_{10}$ foi de 65% no verão e 44% no inverno na área de tráfego e 62% e 59% na área urbana de fundo. Estes resultados significam que o $\text{PM}_{2,5}$ é um dos principais contaminantes que afetam a qualidade do ar no centro da cidade de Lisboa.

Os valores das concentrações obtidos experimentalmente para PM_{10} e $PM_{2,5}$, e os valores registados nas respetivas estações de qualidade do ar em ambos os locais de amostragem estão representados na Figura 3.12.

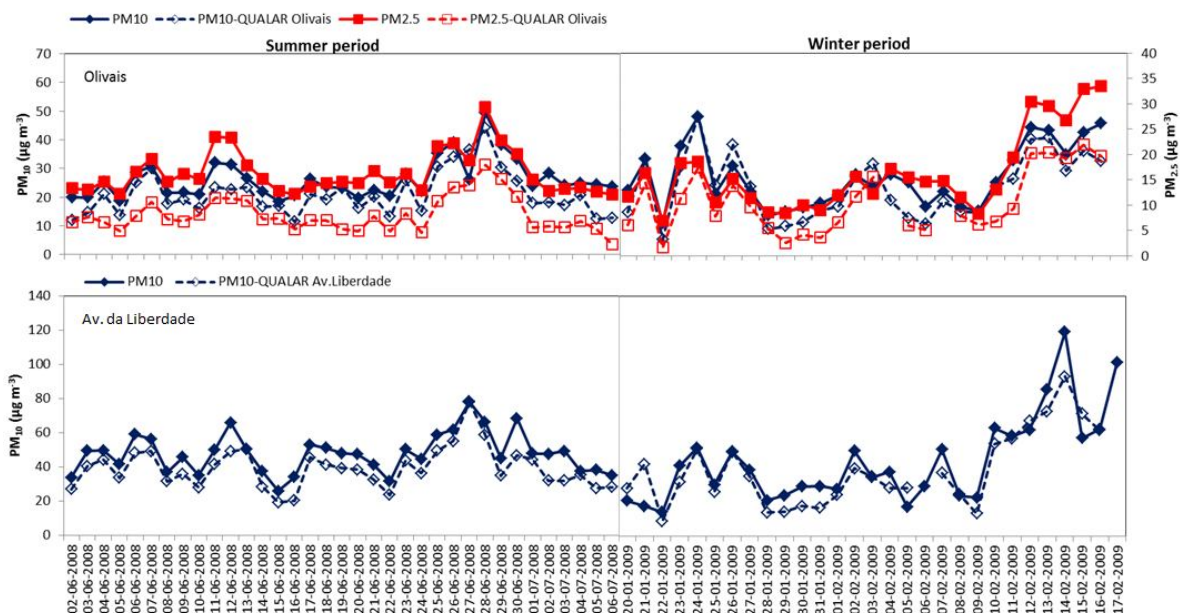


Figura 3.12. Valores do PM_{10} e $PM_{2,5}$ amostrados e da estação da Qualidade do Ar no local de tráfego e no fundo urbano, no verão e no inverno em Lisboa.

O teste de Mann-Whitney foi aplicado para avaliar diferenças dos resultados obtidos experimentalmente e monitorizados, em cada um dos locais de amostragem. No período de inverno, para a concentração de PM_{10} não existiram diferenças estatisticamente significativas entre os valores das amostras obtidas experimentalmente e os da estação de monitorização, para os locais de tráfego e de fundo urbano ($p \geq 0,05$). O mesmo não se verificou para o período de verão e para as amostras de $PM_{2,5}$ nos Olivais em ambas as estações do ano ($p < 0,05$). Os valores de $PM_{2,5}$ obtidos experimentalmente, no verão, são duas vezes superiores aos obtidos na estação de qualidade do ar. Nos monitores de radiação beta, os aerossóis são diretamente amostrados em filtro de fibra de vidro durante 1 h. A amostragem a elevado caudal para o método gravimétrico envolvem colheitas de 24 h e os filtros obtidos são pesados após acondicionamento a 20°C e a 50% de humidade relativa. A diferença entre os valores de humidade na atmosfera e os 50% durante o acondicionamento pode explicar, em parte, as discrepâncias entre as concentrações por ambas as metodologias. Se a humidade relativa na atmosfera durante a

amostragem for inferior a 50%, o conteúdo em água das partículas colhidas com amostrador de elevado caudal pode aumentar (Takahashi et al., 2008).

3.3.3. EC e OC

As concentrações médias do conteúdo carbonoso foram determinadas para o $PM_{2,5}$ e $PM_{2,5-10}$ (Tabela 3.6). Em média, em ambos os locais de amostragem, na fração grosseira as concentrações de OC foram maiores do que as de EC, ao contrário do observado na fração fina durante os dois períodos de amostragem. Contudo, as maiores concentrações de constituintes carbonáceos foram obtidas em ambos os locais na fração fina (Tabela 3.6). Almeida et al. (2006a) observaram que numa zona suburbana e industrial de Lisboa (Bobadela) o OC e os constituintes secundários dominavam as partículas finas, enquanto os componentes maioritários nas partículas grosseiras tinham origem geológica e marinha. Deve ser levado em conta que, no centro da cidade de Lisboa, as emissões do tráfego podem ser consideradas como a principal fonte de aerossol carbonáceo. Estudos de quantificação de fontes, efetuados na referida área suburbana de Lisboa, atribuíram 22% da massa do $PM_{2,5}$ à emissão de poluentes pelos tubos de escape (Almeida et al., 2005). A área metropolitana de Lisboa possui estruturas rodoviárias importantes, e os níveis de poluição decorrentes do intenso fluxo de tráfego automóvel e as condições geográficas, topográficas e meteorológicas, influenciam o transporte e dispersão dos poluentes.

Não se observou nenhuma tendência sazonal consistente para os valores médios de EC e OC para o $PM_{2,5}$ e $PM_{2,5-10}$ em ambos os locais de amostragem.

Os testes estatísticos Mann-Whitney (teste de hipótese estatístico, não paramétrico, que avalia se uma das duas amostras independentes tende a ter valores maiores do que a outra), demonstraram que os valores de OC e de EC nas duas frações de tamanho foram significativamente maiores na Av. da Liberdade do que nos Olivais em ambas as estações do ano ($p < 0,05$), à exceção do OC na fração fina no período de inverno ($p \geq 0,05$).

Os gráficos de correlação entre os valores de fundo urbano e de tráfego (Figura 3.13) mostram que, no verão, as relações de concentração do OC e EC entre locais permanecem abaixo da linha de 1:1. Isto sugere que os níveis médios do OC e EC registados no fundo urbano representam as contribuições regionais na região de Lisboa. A adição da contribuição local, a partir do tráfego,

contribui para uma maior concentração de OC e de EC na Av. da Liberdade. No inverno, as relações de concentração do OC e EC entre os dois locais distribuem-se mais junto da linha de 1:1, indicando uma contribuição local e regional destes constituintes carbonáceos. Os rácios das concentrações entre locais Olivais/Av. Liberdade são mais baixos para o EC que para o OC, exceto para a fração grosseira no verão, evidenciando a origem mais local do EC emitido pelo tráfego rodoviário, e uma origem mais regional e secundária do OC. No verão, a contribuição para o OC de fontes biogénicas aumenta (Gelencsér et al., 2007), assim como a ressuspensão de poeira de estrada e dos travões dos automóveis que contêm matéria orgânica (Pio et al., 2013).

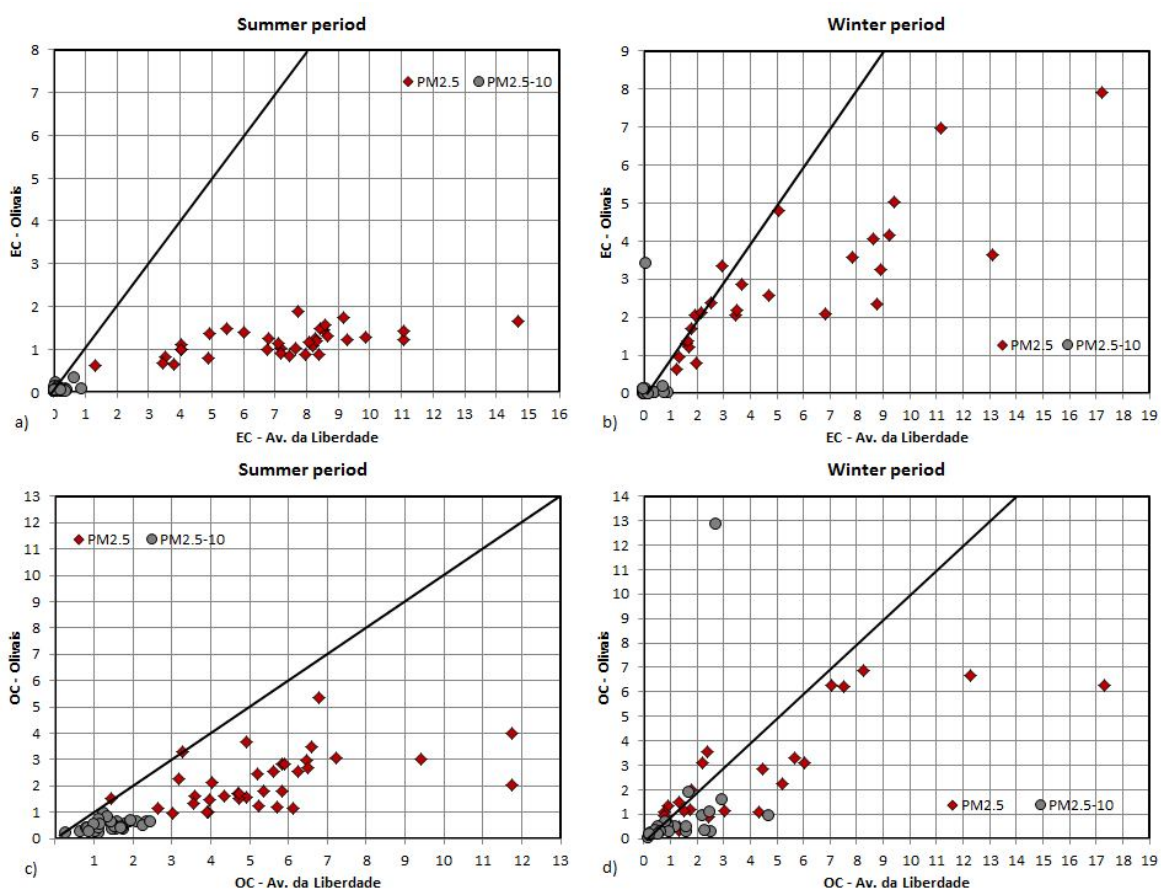


Figura 3.13. Correlações entre concentrações ($\mu\text{g m}^{-3}$) diários de EC (a-b) e OC (c-d) registadas em ambos os locais de amostragem de Lisboa nos períodos de verão e inverno.

3.3.4. Balanço iónico: formação de compostos inorgânicos secundários em Lisboa

De um modo geral, as concentrações da maioria dos iões foram mais elevadas na Avenida da Liberdade do que nos Olivais (Tabela 3.6). Em ambos os locais de amostragem e em ambas as estações do ano, os iões Ca^{2+} , Na^+ e Cl^- dominam as frações 2.5 e o NH_4^+ , SO_4^{2-} , e K^+ dominaram as frações 2.5-10. As concentrações de iões do *spray* marinho (Na^+ , Cl^- , Mg^{2+}) são mais elevadas em áreas costeiras de Portugal do que em regiões mais continentais na Europa (Putaud et al., 2010).

O rácio da soma da concentração em equivalentes ($\mu\text{eq m}^{-3}$) de catiões por aniões é igual a um para a fração 2.5 em ambos os locais de amostragem e estações do ano, sugerindo que os principais iões foram quantificados. As frações 2.5-10 apresentaram um excesso de catiões em relação aos aniões, o que pode ser explicado por um excesso de carbonatos que não foram analisados.

Um balanço para cada fração de tamanho foi calculado a partir das concentrações de iões solúveis em água, como descrito na secção 3.4.5. Os níveis de sal marinho foram semelhantes na Av. da Liberdade e nos Olivais, em ambas as estações do ano em cada uma das frações granulométricas. No inverno, as partículas de sal marinho apresentaram concentrações mais elevadas, o que pode ser justificado pela predominância de massas de ar atlânticas (anexo, Figura A3). As concentrações observadas na fração grosseira foram superiores às medidas na fração fina, indicando contribuições significativas do sal marinho e de partículas resultantes de processos de ressuspensão para a classe granulométrica de 2.5-10 μm . Os resultados são apresentados na Tabela 3.8 e seguiram a metodologia descrita na secção 3.4.5.

O $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ foi detetado em ambas as frações granulométricas, mas as maiores concentrações ocorreram nas partículas finas. O NH_4NO_3 apresentou maiores concentrações no inverno. Grande parte da massa total concentrou-se na fração fina (87% e 85% na Av. da Liberdade e nos Olivais, respetivamente). A formação de pequenas quantidades de NH_4Cl ocorreu apenas na Av. da Liberdade. No período de inverno, muito do CaSO_4 estimado estava presente em maior concentração na fração grosseira. De facto, 90% e 86% do CaSO_4 determinado na Av. Liberdade e nos Olivais, respetivamente, estavam concentrados na fração 2.5-10. Também no inverno, 64% da massa de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ medida na Av. da Liberdade e 81% nos Olivais concentrou-se na fração 2.5-10.

As percentagens mássicas obtidas no verão foram de 80%, no local impactado pelo tráfego, e 64% na atmosfera de fundo urbano.

Tabela 3.8. Concentrações e composição estimada de WSIM, para as diferentes frações de tamanhos, no verão e no inverno, na Avenida da Liberdade e nos Olivais.

	PM _{2.5}		PM _{2.5-10}	
	Verão	Inverno	Verão	Inverno
Avenida da Liberdade				
Catiões (neq m ⁻³)	27	26	128	190
Aniões (neq m ⁻³)	27	26	77	125
Estimativa (μg m ⁻³)				
(Na ₂) _{ss} SO ₄	0.52	1.2	3.7	7.4
(Mg) _{ss} SO ₄	0.16	0.36	1.4	1.7
(Na) _{ss} Cl	2.2	11	22	69
(Mg) _{ss} Cl		2.5	4.9	16
(NH ₄) ₂ SO ₄	12	2.4	6.3	4.8
NH ₄ NO ₃	0.13	0.51	0.088	0.077
NH ₄ Cl	0.054	0.0057		0.023
NaNO ₃	1.6	0.61	11	2.9
Mg(NO ₃) ₂	0.21	0.55	2.9	2.5
Ca(NO ₃) ₂	1.3	2.0	5.1	9.1
KNO ₃		0.081		
CaSO ₄	4.7	0.45	17	4.0
K ₂ SO ₄	0.58	0.077	0.083	
Na ₂ SO ₄	0.37	0.063		
MgSO ₄	0.074	0.40	0.0075	
H ₂ SO ₄	1.4	1.1	0.49	
CaCl ₂	0.38	0.16	0.44	5.1
KCl	0.23	0.013	0.023	0.39
Olivais				
Catiões (neq m ⁻³)	55	33	98	128
Aniões (neq m ⁻³)	61	33	71	106
Estimativa (μg m ⁻³)				
(Na ₂) _{ss} SO ₄	1.3	1.7	4.2	6.5
(Mg) _{ss} SO ₄	0.38	0.62	1.5	1.6
(Na) _{ss} Cl	3.4	14	30	61
(Mg) _{ss} Cl	0.46	3.1	6.8	14
(NH ₄) ₂ SO ₄	28	3.0	3.2	2.0
NH ₄ NO ₃		0.83	0.12	0.15
NH ₄ Cl				
NaNO ₃	4.9	1.3	10	1.5
Mg(NO ₃) ₂	0.88	0.65	2.2	1.6
Ca(NO ₃) ₂	1.1	1.5	7.7	6.3
KNO ₃		0.28		0.0056
CaSO ₄	8.2	0.53	4.4	3.1
K ₂ SO ₄	0.88	0.25	0.029	0.046
Na ₂ SO ₄	1.9	0.33		
MgSO ₄	0.47	0.34		0.030
H ₂ SO ₄	8.7	1.7	0.019	0.13
CaCl ₂	0.076	0.15	0.56	3.9
KCl		0.097		0.43

ss – sal marinho

O (NH₄)₂SO₄ foi detetado em ambas as frações granulométricas, mas as maiores concentrações ocorreram nas partículas finas. O NH₄NO₃ apresentou maiores concentrações no inverno. Grande

parte da massa total concentrou-se na fração fina (87% e 85% na Av. da Liberdade e nos Olivais, respetivamente). A formação de pequenas quantidades de NH_4Cl ocorreu apenas na Av. da Liberdade. No período de inverno, muito do CaSO_4 estimado estava presente em maior concentração na fração grosseira. De facto, 90% e 86% do CaSO_4 determinado na Av. Liberdade e nos Olivais, respetivamente, estavam concentrados na fração 2.5-10. Também no inverno, 64% da massa de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ medida na Av. da Liberdade e 81% nos Olivais concentrou-se na fração 2.5-10. As percentagens mássicas obtidas no verão foram de 80%, no local impactado pelo tráfego, e 64% na atmosfera de fundo urbano.

3.4. Composição química dos aerossóis em Madrid

3.4.1. Condições meteorológicas durante os períodos de amostragem

As condições atmosféricas foram bastante variáveis durante os dois períodos de amostragem. Como consequência, as concentrações do PM foram influenciadas pelo encadeamento dos diferentes eventos (Figura 3.14).

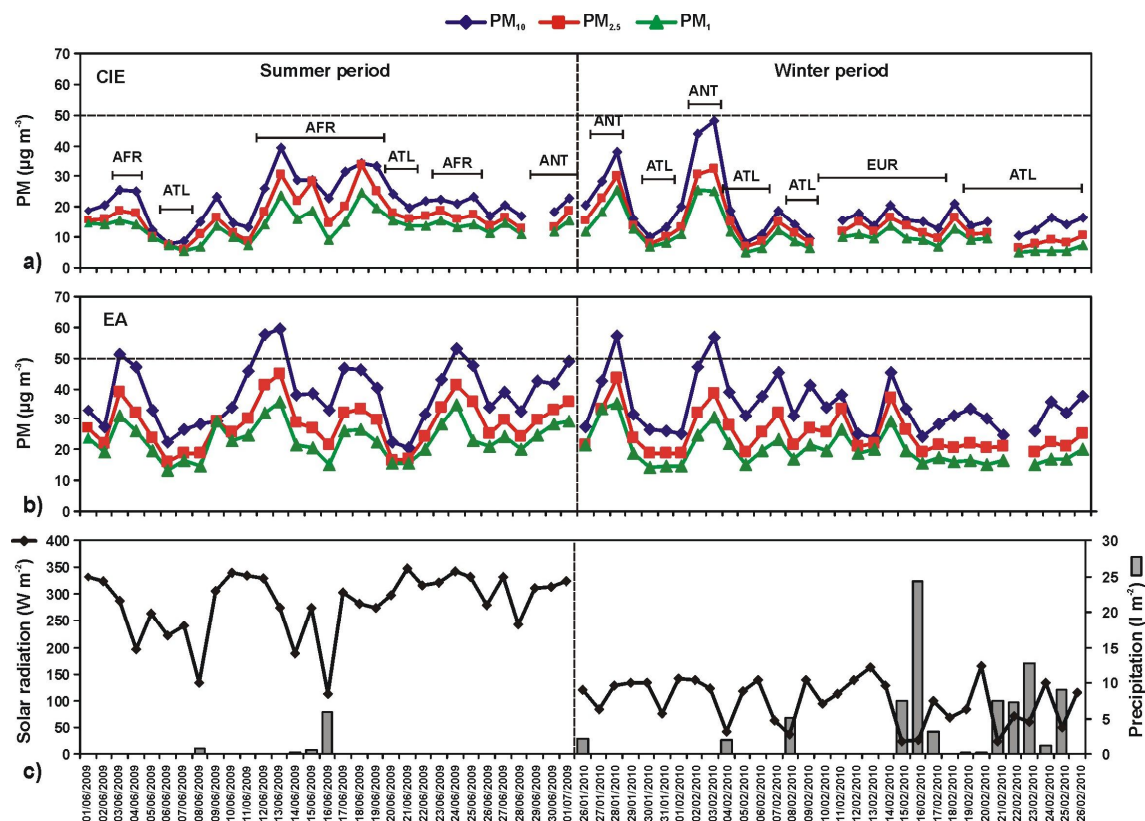


Figura 3.14. Concentrações diárias de PM registadas no CIEMAT (a) e em Escuelas Aguirre (b) durante Junho de 2009 (período de verão) e janeiro e fevereiro de 2010 (período de inverno). Média diária de radiação solar e níveis de precipitação diária acumulados, registados no CIEMAT (c). Eventos específicos: AFR – intrusão de pó Africano; ATL - advecção atlântica; ANT - episódio de poluição local; EUR - advecção europeia.

As situações meteorológicas sinóticas que causam esses eventos podem ser representadas pela pressão do nível do mar, mapas de altura geopotencial (Figura 3.15) e retro trajetórias (Figura 3.16).

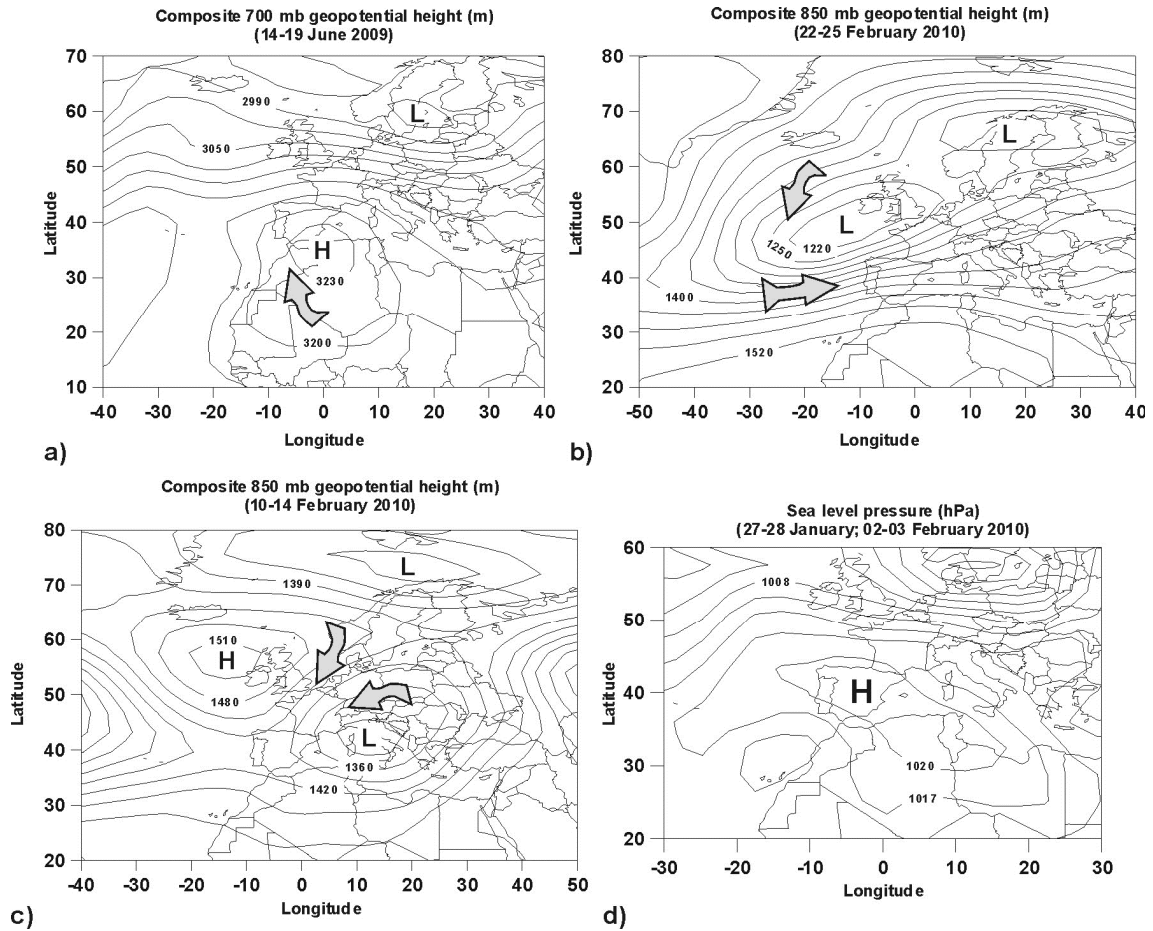


Figura 3.15. Pressão ao nível do mar (hPa), mapas de altura (m) geopotencial a 850 ou 700 mb, durante eventos específicos ((a) Africano, (b) Atlântico e (c) advecções de massa de ar europeias e (d) condições de estagnação anticiclónicas).

A situação meteorológica sinótica durante o período de amostragem de verão foi dominada pela advecção de massas de ar africanas para a Península Ibérica (AFR) (Figuras 3.15a e 3.16a). Foram identificados três períodos de intrusão de poeira africana, nos dias 3-4, 12-19 e 23-25 de junho de 2009, influenciando os níveis de PM na Bacia Madrilena especialmente nos dois primeiros eventos. A advecção de massas de ar Atlânticas entre 6-8 de junho de 2009 e 20-21 de Junho de 2009 (ATL), resultou em menores níveis de PM em ambos os locais de amostragem.

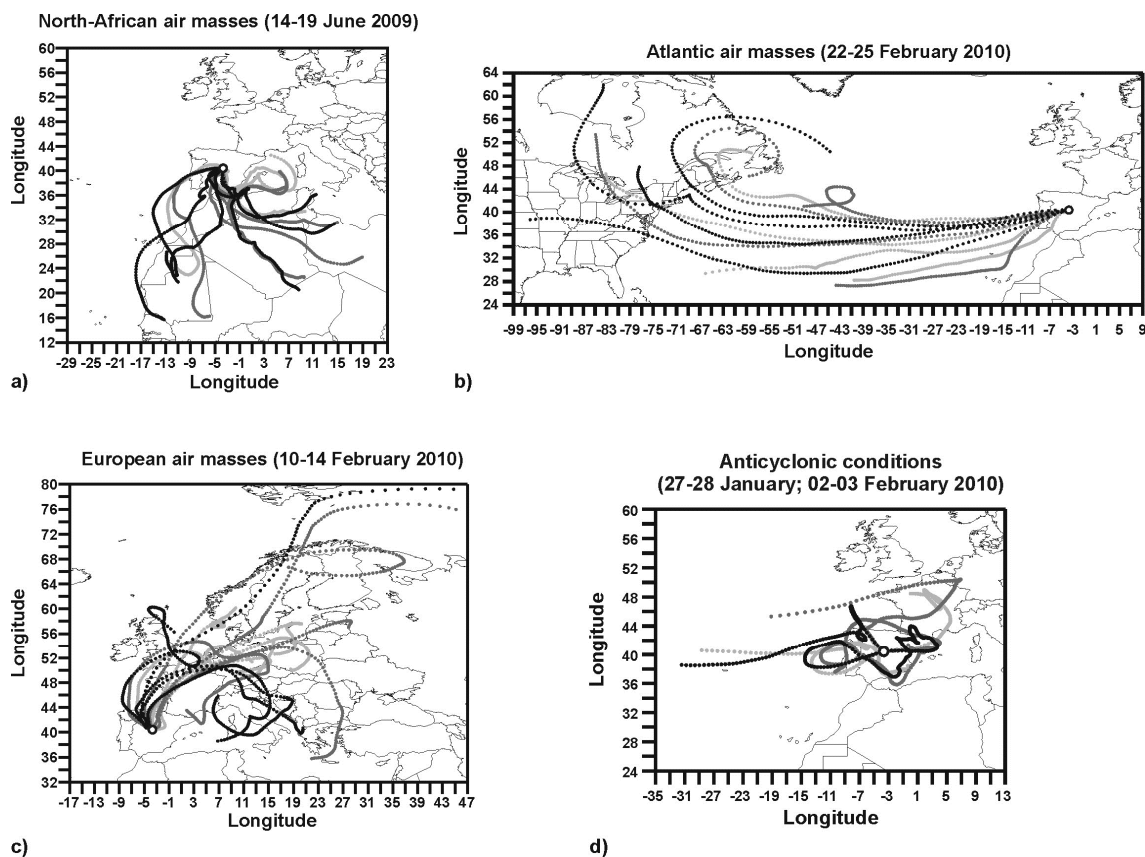


Figura 3.16. Retro trajetórias 3D com origem a 750 (cinzento claro), 1500 (cinzento escuro) e 2500 (preto) m durante eventos específicos ((a) Africano, (b) Atlântico, (c) advecções de massas de ar europeias e (d) condições de estagnação anticiclónicas).

Durante mais de 50% dos dias do período de amostragem de inverno, as massas de ar limpas associadas à passagem de sistemas frontais do Atlântico, foram continuamente transportados para a Bacia Metropolitana (Figuras 3.15b e 3.16b). Além disso, também foram identificadas massas de ar vindas do continente Europeu, entre 10 e 17 de fevereiro de 2010 (Figuras 3.15c e 3.16c). Esta situação meteorológica sinótica deu origem a uma intensa onda de frio sobre a região central da Península Ibérica, gerando precipitação na forma de chuva e neve (Figura 3.14a). Condições estáveis de estagnação devidas a anticiclones (ANT) foram registadas em curtos períodos, contribuindo para o desenvolvimento de intensas inversões térmicas, menor dinâmica das correntes convectivas e reduzida dispersão local. Esta situação sinótica (Figura 3.15d e 3.16d) favorece a acumulação de poluentes em torno das fontes de emissão, dando frequentemente origem a episódios de poluição locais na área urbana de Madrid (Artiñano et al., 2003). Estes episódios tiveram lugar nos dias 29 de junho de 2009, 28-29 de janeiro e 2-3 de fevereiro de 2010.

3.4.2. Concentrações de PM em Madrid

Um resumo da concentração do aerossol e da sua composição encontram-se na Tabela 3.9. Os níveis médios de concentração de PM_{10} , $PM_{2,5}$ e PM_1 foram 38, 29 e 23 $\mu g\ m^{-3}$ no verão e 34, 25 e 20 $\mu g\ m^{-3}$ no inverno em Escuelas Aguirre e 21, 17 e 13 $\mu g\ m^{-3}$ no verão e 18, 13 e 11 $\mu g\ m^{-3}$ no inverno no local de fundo urbano.

Tendo em conta as diferentes frações de tamanhos, $PM_{2,5-10}$, $PM_{1-2,5}$, $PM_{0,5-1}$ e $PM_{0,5}$ as contribuições para o PM_{10} são estimadas em 26, 13, 8 e 54%, respetivamente, no verão e 25, 16, 13 e 47% no inverno, em Escuelas Aguirre. No CIEMAT, esta contribuição foi semelhante em ambas as estações (24, 13, 8 e 55% no verão e 25, 16, 13 e 47% no inverno). Assim, a massa de PM_{10} é representada predominantemente pela fração ultrafina ($<0,5\ \mu m$) e, em menor extensão pela grosseira (2,5-10 μm). A contribuição para a massa de PM_{10} de ambas as frações aumentou durante o verão (Tabela 3.9).

O teste de Mann-Whitney foi aplicado para avaliar diferenças sazonais em cada um dos locais de amostragem.

Tabela 3.9. Concentração média e valores de desvio padrão ($C \pm DP$) dos constituintes de PM_{10} , em ppm (w/w de PM_{10}) e percentagem da massa das espécies químicas individuais, por tamanhos, no local de tráfego e no fundo urbano, no verão e no inverno.

Escuelas Aguirre - Tráfego						CIEMAT - Fundo urbano				
	PM_{10} ppm	$PM_{2,5-10}$ %	$PM_{1-2,5}$ %	$PM_{0,5-1}$ %	$PM_{0,5}$ %	PM_{10} ppm	$PM_{2,5-10}$ %	$PM_{1-2,5}$ %	$PM_{0,5-1}$ %	$PM_{0,5}$ %
Verão										
Massa total	39 ± 10 ($\mu g m^{-3}$)	$26 \pm 4,7$	$13 \pm 4,1$	$7,4 \pm 2,4$	$53 \pm 8,1$	$21 \pm 7,0$ ($\mu g m^{-3}$)	$24 \pm 6,4$	$13 \pm 5,0$	$6,8 \pm 3,3$	57 ± 12
OC	135328 ± 24839	$15 \pm 2,9$	$12 \pm 3,0$	$15 \pm 3,3$	$58 \pm 6,2$	151760 ± 33872	$17 \pm 7,4$	$13 \pm 3,4$	$13 \pm 3,9$	$58 \pm 8,8$
EC	106694 ± 22364	$11 \pm 2,6$	$8,2 \pm 1,5$	$9,1 \pm 3,7$	$72 \pm 4,3$	50214 ± 19651	$13 \pm 6,5$	$8,5 \pm 2,7$	$11 \pm 3,0$	$68 \pm 8,2$
CO_3^{2-}	11425 ± 4929	66 ± 20	34 ± 20	--	--	20431 ± 15727	71 ± 19	29 ± 19	--	--
Cl^-	6468 ± 5687	31 ± 16	$12 \pm 4,4$	$5,3 \pm 1,5$	52 ± 17	9893 ± 6247	14 ± 15	$9,3 \pm 3,2$	$5,7 \pm 2,8$	71 ± 16
NO_3^-	26851 ± 9003	$30 \pm 7,6$	$22 \pm 6,9$	$9,0 \pm 2,6$	39 ± 10	45805 ± 12945	29 ± 11	$18 \pm 5,6$	$8,1 \pm 2,7$	45 ± 14
SO_4^{2-}	36160 ± 11309	$12 \pm 2,9$	$14 \pm 2,1$	$21 \pm 3,3$	$54 \pm 5,3$	54948 ± 15391	$9,6 \pm 2,2$	$11 \pm 2,1$	$20 \pm 4,0$	$60 \pm 5,7$
Na^+	10003 ± 6860	30 ± 12	$22 \pm 6,9$	$12 \pm 5,0$	37 ± 18	19317 ± 14073	30 ± 13	$21 \pm 7,1$	$8,0 \pm 5,6$	41 ± 21
NH_4^+	6768 ± 3031	$1,3 \pm 0,50$	$5,3 \pm 1,7$	$24 \pm 7,0$	$70 \pm 8,1$	10534 ± 4156	$1,5 \pm 0,66$	$5,3 \pm 2,4$	29 ± 12	65 ± 14
K^+	2099 ± 498	$25 \pm 7,0$	$17 \pm 3,2$	$18 \pm 3,6$	$40 \pm 9,4$	3278 ± 5653	26 ± 15	$18 \pm 6,0$	$13 \pm 9,3$	43 ± 17
Mg^{2+}	1169 ± 437	$32 \pm 8,2$	$28 \pm 6,0$	$18 \pm 3,5$	22 ± 11	2036 ± 1236	36 ± 12	$27 \pm 6,7$	$16 \pm 5,7$	21 ± 14
Ca^{2+}	11270 ± 1760	$23 \pm 7,5$	$19 \pm 4,5$	$18 \pm 3,2$	40 ± 11	12665 ± 3131	$28 \pm 8,8$	$17 \pm 4,9$	$19 \pm 8,0$	36 ± 11
Inverno										
Massa total	$34 \pm 9,0$ ($\mu g m^{-3}$)	$27 \pm 7,6$	$16 \pm 2,6$	$12 \pm 4,6$	$46 \pm 8,5$	$18 \pm 9,7$ ($\mu g m^{-3}$)	$24 \pm 9,1$	$16 \pm 4,2$	$13 \pm 5,4$	$47 \pm 9,7$
OC	110762 ± 31193	$16 \pm 8,1$	$18 \pm 4,5$	$21 \pm 7,0$	$46 \pm 9,3$	65111 ± 24485	$13 \pm 7,4$	$14 \pm 4,6$	30 ± 15	43 ± 12
EC	130802 ± 27376	$9,4 \pm 3,8$	$12 \pm 3,3$	$10 \pm 3,1$	$68 \pm 6,7$	89503 ± 23277	$6,6 \pm 3,1$	$18 \pm 5,4$	$11 \pm 4,4$	$65 \pm 7,0$
CO_3^{2-}	5798 ± 8461	100	n.d.	--	--	13903 ± 6008	100	--	--	--
Cl^-	24133 ± 16303	57 ± 13	$22 \pm 7,6$	$6,3 \pm 3,3$	14 ± 15	25776 ± 23439	61 ± 19	22 ± 13	$7,6 \pm 4,4$	$9,4 \pm 12$
NO_3^-	42476 ± 244575	$12 \pm 6,2$	$25 \pm 9,7$	$19 \pm 7,0$	44 ± 12	56830 ± 34401	20 ± 28	39 ± 42	29 ± 35	55 ± 60
SO_4^{2-}	28599 ± 16083	$20 \pm 9,6$	$21 \pm 5,3$	$18 \pm 6,5$	$42 \pm 7,8$	38830 ± 22620	$12 \pm 8,1$	$19 \pm 6,5$	$23 \pm 7,5$	46 ± 12
Na^+	18909 ± 11320	57 ± 13	$23 \pm 7,2$	$6,9 \pm 3,4$	14 ± 13	23840 ± 16994	53 ± 16	26 ± 11	$10 \pm 3,4$	11 ± 10
NH_4^+	17337 ± 11571	$0,61 \pm 0,49$	$11 \pm 8,6$	$22 \pm 6,9$	66 ± 14	23317 ± 17492	$1,5 \pm 2,8$	15 ± 11	$25 \pm 8,3$	58 ± 14
K^+	2430 ± 754	$19 \pm 9,4$	$21 \pm 6,0$	$19 \pm 5,4$	41 ± 12	3560 ± 1558	13 ± 11	$17 \pm 7,5$	$32 \pm 8,0$	38 ± 15
Mg^{2+}	1128 ± 680	45 ± 13	$27 \pm 7,0$	$9,1 \pm 4,6$	19 ± 11	1855 ± 1935	46 ± 19	43 ± 47	15 ± 15	11 ± 12
Ca^{2+}	10252 ± 2921	41 ± 10	$26 \pm 5,5$	$8,4 \pm 2,4$	$24 \pm 8,7$	7600 ± 2751	37 ± 10	$26 \pm 7,8$	$18 \pm 5,7$	$19 \pm 8,6$

Em ambas as estações do ano, para as concentrações de PM_1 , $PM_{2,5}$ e PM_{10} foram estatisticamente diferentes entre as amostras de tráfego e as de fundo urbano ($p < 0,05$). A adição de novas emissões, a partir de tráfego e o aquecimento residencial, contribuiu para níveis mais elevados de PM nas Escuelas Aguirre. Para este local, não houve diferença sazonal estatisticamente significativa para o PM_1 , $PM_{2,5}$ e PM_{10} ($p > 0,05$). Ao contrário, no CIEMAT, as concentrações de PM nas três frações foram estatisticamente maiores no verão do que no inverno ($p < 0,05$). As diferenças sazonais em cada um dos locais podem ser atribuídas à existência de fontes e processos sazonais que contribuem para maiores níveis de PM no verão, no local de fundo urbano, e uma incidência mais ou menos constante de emissões automóveis no local de tráfego, em ambos os períodos.

Em contraste com estes resultados, os valores encontrados noutras cidades Europeias para as concentrações mássicas do PM_{10} , $PM_{2,5}$ e PM_1 foram, com exceção de Praga, maiores no inverno do que no verão (Tabela 3.7). Este padrão Europeu é devido às diferentes condições atmosféricas comuns nos períodos de verão e de inverno. De um modo geral, nos meses de inverno a menor espessura da camada limite impede a dispersão e diluição dos poluentes atmosféricos. Pelo contrário, durante o período de verão, uma maior espessura da camada limite, aumenta a diluição dos poluentes atmosféricos, o que resulta em concentrações mais baixas.

Neste estudo, as advecções de massa de ar limpo extraordinariamente intensas foram observadas durante o período de inverno, o que contribuiu para o registo de concentrações baixas de PM. Por outro lado, as condições atmosféricas facilitaram os processos fotoquímicos que levam à conversão gás-partícula durante o período do verão. Na região central de Espanha, a frequência de dias ensolarados e de forte radiação solar é claramente maior no verão do que nos meses de inverno. Este fato é evidenciado pelos níveis médios diários de radiação registados na torre meteorológica do CIEMAT no verão ($283,3 \text{ W m}^{-2}$) e no período de inverno ($98,8 \text{ W m}^{-2}$) (Figura 3.14c). Plaza et al. (1997) demonstraram como as altas temperaturas e as baixas velocidades do vento nos meses de verão, desencadeiam a formação e transporte de ar fotoquimicamente enriquecido na Bacia Madrilená.

Durante o período de amostragem foram observados vários períodos de intrusão de poeira africana. Na verdade, os valores mais elevados de concentração de PM registados no período de verão foram durante esses episódios. No local de tráfego ocorreram quatro excedências do valor limite diário de PM_{10} ($50 \mu\text{g m}^{-3}$) estabelecido pela Diretiva Europeia 2008/50/CE no período de

verão, foram registados intrusões de poeira africana, além de duas excedências produzidas no período de inverno, durante os eventos de poluição local (Figura 3.17). No local de fundo urbano, não foi excedido o valor limite diário de PM_{10} (DLV), quer no verão quer no inverno.

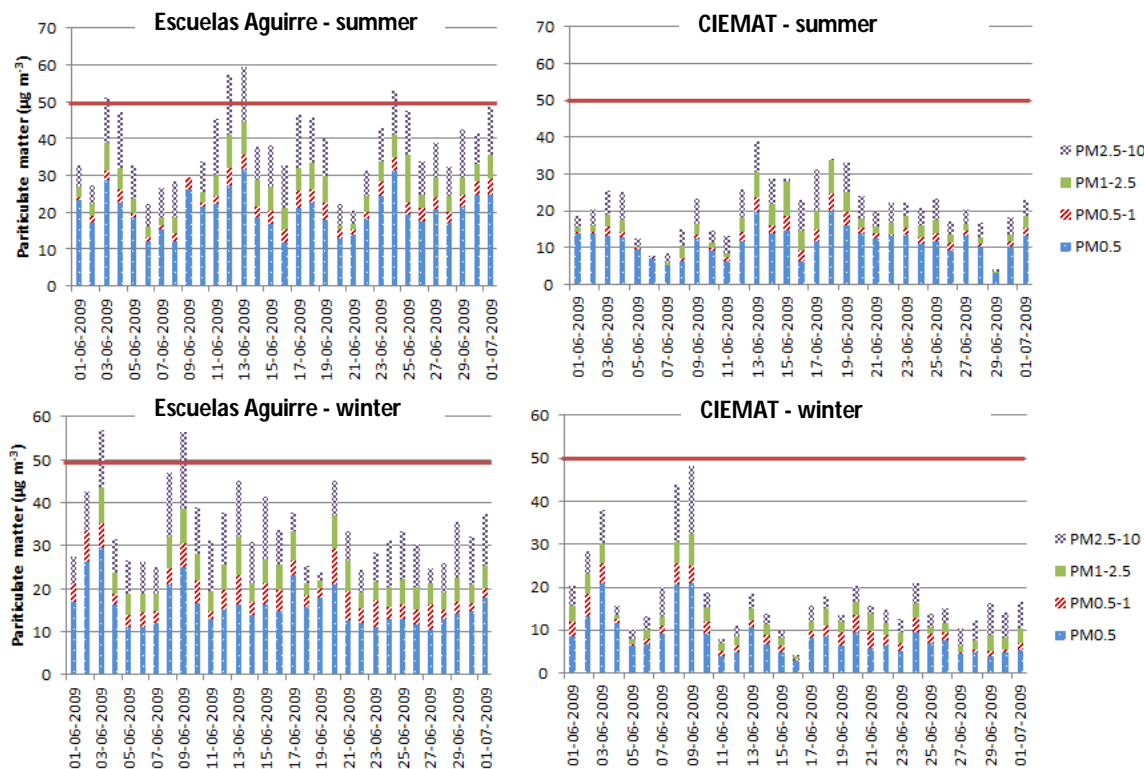


Figura 3.17. Distribuição por tamanhos do PM na área de tráfego e no fundo urbano, no verão e no inverno em Madrid. A linha a vermelho representa o limite diário de PM_{10} ($50 \mu\text{g m}^{-3}$) estabelecido pela Diretiva Europeia 2008/50/CE.

Na região do Mediterrâneo Ocidental, estudos anteriores demonstraram que as intrusões de poeira africana interferem com a monitorização da incidência de emissões antrópicas sobre os níveis de PM_{10} no ar ambiente (Querol et al., 1998; Querol et al., 2004a; Rodríguez et al., 2001). Salvador et al. (2013) estimaram que, em média, durante o período de 2001 - 2008, 20%, 31% e 50% do PM_{10} do total de excedências do DLV registadas em Madrid em “hot-spots”, estações urbanas e de fundo urbano, respetivamente, foram exclusivamente atribuídos a poeira africana. Com o objetivo de avaliar o impacto das intrusões de poeira africana sobre as excedências do DLV do PM_{10} registados junto à estrada (Escuelas Aguirre), foram consideradas as concentrações de PM_{10} obtidas em estações rurais periféricas durante os dias em que se observou transporte do norte de África, seguindo o procedimento descrito em Salvador et al. (2013) e referências aí citadas. Subtraindo a carga de poeiras obtida em El Atazar, ($40^{\circ}54'37''\text{N}$, $03^{\circ}27'60''\text{W}$, 995 m ASL;

a mais próxima estação de fundo regional para a área metropolitana de Madrid), do valor médio diário do PM_{10} registado no local de tráfego durante os episódios de poeira africana, concluiu-se que duas das quatro excedências do DLV no período de verão, podem ser atribuídas à contribuição de poeira africana.

3.4.3. EC, OC e gases poluentes

As concentrações médias do conteúdo carbonoso foram determinadas para as diferentes frações de PM (Tabela 3.9). Os valores médios para as diferentes frações de EC e OC em ambos os locais de amostragem apresentaram uma distribuição unimodal, em que as partículas finas englobam os valores mais elevados, com exceção do OC no inverno (Figura 3.18).

Em média, em ambos os locais de amostragem, as concentrações de OC foram maiores do que as de EC em todas as frações, exceto para o $PM_{0,5}$ durante o período de inverno. Como já foi referido, as maiores concentrações de constituintes carbonosos foram obtidas em ambos os locais na fração $PM_{0,5}$ (Tabela 3.9), o que mostra a natureza submicrométrica predominante do OC e EC, sobretudo devido a processos de combustão e de conversão gás-partícula. Deve ser levado em conta que as emissões do tráfego podem ser consideradas como a principal fonte de aerossol carbonáceo na área metropolitana de Madrid. Estudos de quantificação de fontes, efetuados nesta área, atribuem mais de 80% da massa do PM_{10} ao carbono proveniente desta fonte (Salvador et al., 2004; Salvador et al., 2012). Além disso, as atividades residenciais de queima de madeira são praticamente inexistentes nas áreas urbanas espanholas. Os dispositivos de aquecimento doméstico na cidade de Madrid, em 2009-2010 foram preferencialmente, alimentados por gás natural (74%), gasóleo (19%), carvão (4%), butano (2%) e propano (1%) (Ayuntamiento, 2010).

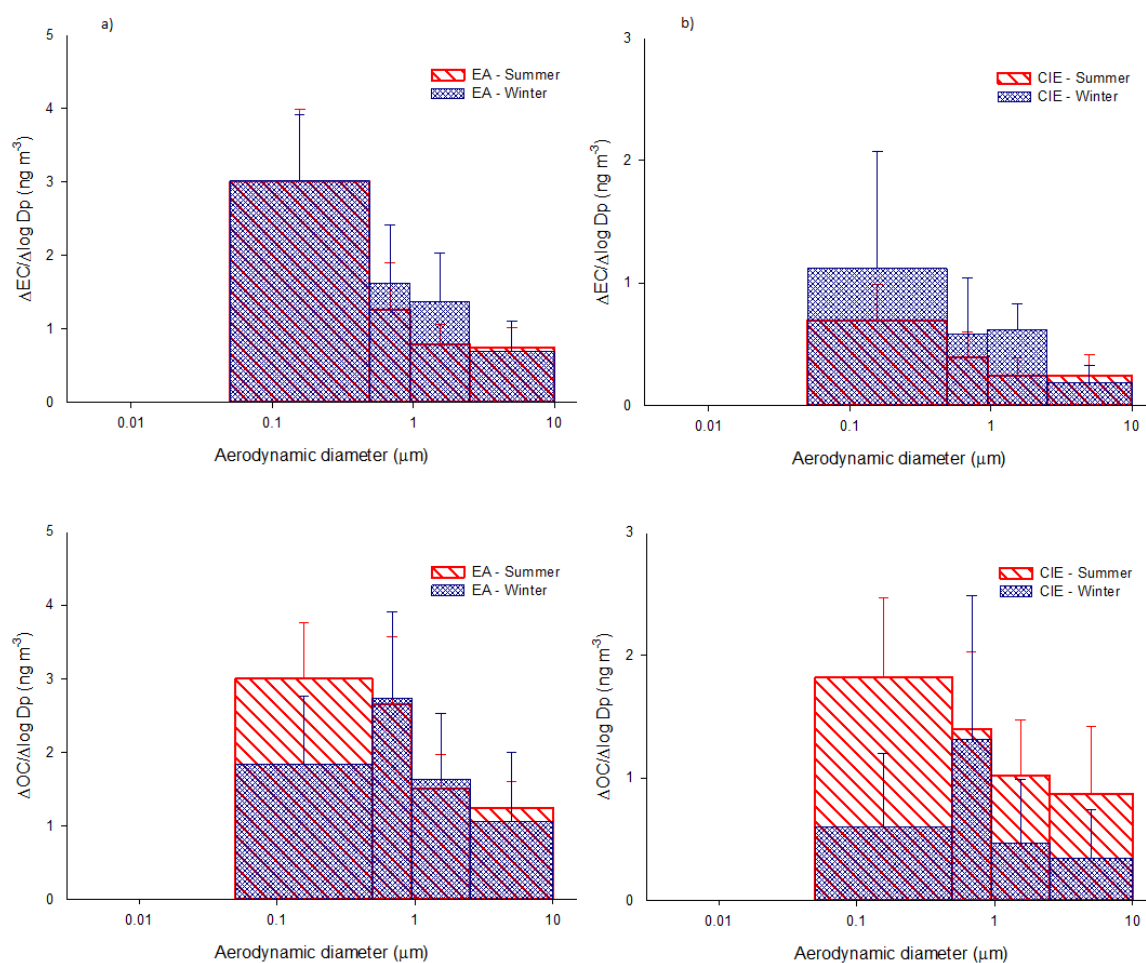


Figura 3.18. Distribuições granulométricas médias (e desvios-padrão) do EC e OC, no verão e no inverno, a) Escuelas Aguirre - EA, e b) CIEMAT - CIE.

Plaza et al. (2006) defenderam o uso do NO_x e a soma das espécies oxidantes $\text{NO}_2 + \text{O}_3$ como indicadores indiretos dos poluentes gasosos primários e secundários, respectivamente. Os vários gases poluentes foram medidos nas estações de monitorização da Qualidade do Ar localizadas nos dois locais de amostragem. E as correlações entre o NO_x e o EC foram elevadas (Figura 3.19a), especialmente durante o período de inverno em ambos os locais de amostragem ($r^2 = 0,84$ -EA; $r^2 = 0,86$ -CIE), revelando a origem primária do EC associada às emissões de tráfego, mesmo no local de fundo urbano. Pelo contrário, durante o período de verão, no CIEMAT, foi obtida uma melhor correlação entre o OC e $\text{NO}_2 + \text{O}_3$ ($r^2 = 0,60$) do que entre o EC e NO_x ($r^2 = 0,50$). A menor correlação foi obtida entre o OC e $\text{NO}_2 + \text{O}_3$ nas Escuelas Aguirre (Figura 3.19b), sugerindo que, para além das emissões de combustão primária, deve ser considerada uma origem fotoquímica secundária para uma fração significativa do OC registada no local de fundo urbano. Nenhuma

tendência sazonal consistente foi observada para os valores médios do EC para as frações do PM_{10} , $PM_{2,5}$ e PM_{10} nas Escuelas Aguirre. No entanto, as concentrações do EC nestas três frações no local de fundo urbano foram estatisticamente maiores no inverno do que no verão ($p < 0,05$), ao contrário das concentrações de OC que foram estatisticamente maiores no verão do que no inverno ($p < 0,05$) em ambos os locais de amostragem.

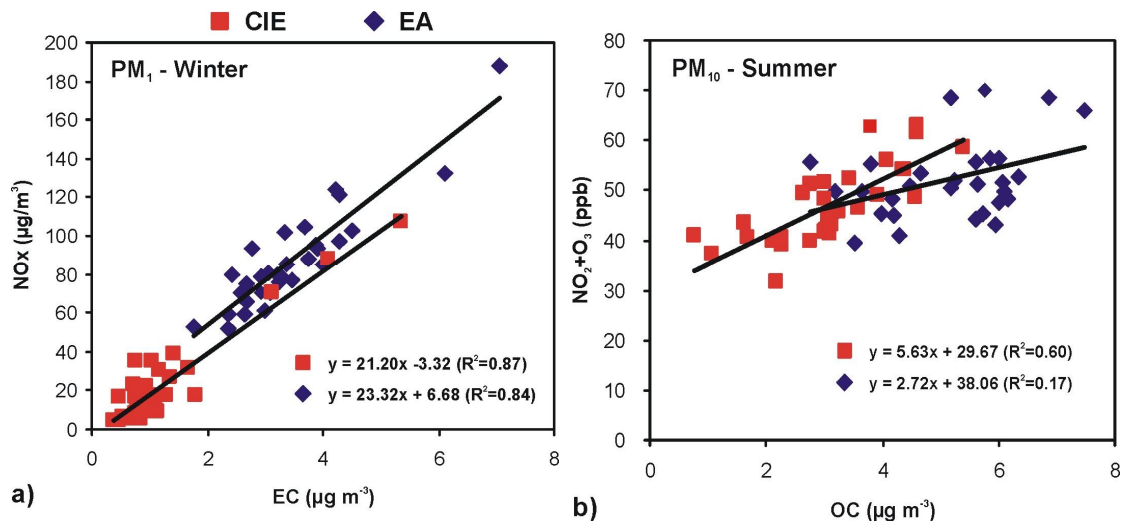


Figura 3.19. Correlação entre as concentrações médias diárias do EC e do NO_x (a) e de CO e NO₂ + O₃ (b) valores registados diariamente nas Escuelas Aguirre - EA e no CIEMAT – CIE, nos correspondentes períodos de inverno (a) e de verão (b).

Os testes estatísticos Mann-Whitney demonstraram que os valores de OC e de EC nas diferentes frações de tamanho foram mais elevados nas Escuelas Aguirre em ambas as estações do ano. Os gráficos de correlação entre os valores de fundo urbano e de tráfego (Figura 3.20) mostram que, na maioria dos casos, as relações de concentração do OC e/ou EC entre locais permanecem abaixo da linha de 1:1. Isto pode indicar que os níveis médios do OC e EC registados no fundo urbano representam as contribuições regionais na região de Madrid. A adição de contribuições locais, a partir do tráfego e do aquecimento residencial, contribuem para uma maior concentração de OC e de EC nas Escuelas Aguirre. Os rácios das concentrações entre locais CIE/EA são mais baixos para o EC que para o OC, evidenciando a origem mais local do EC emitido pelo tráfego rodoviário, e uma origem mais regional e secundária do OC. Pelo menos para o verão, o último, parece aumentar rapidamente com as emissões primárias frescas dos veículos quando estas são transportadas dos *kerbsites* para o fundo urbano (Plaza et al., 2011).

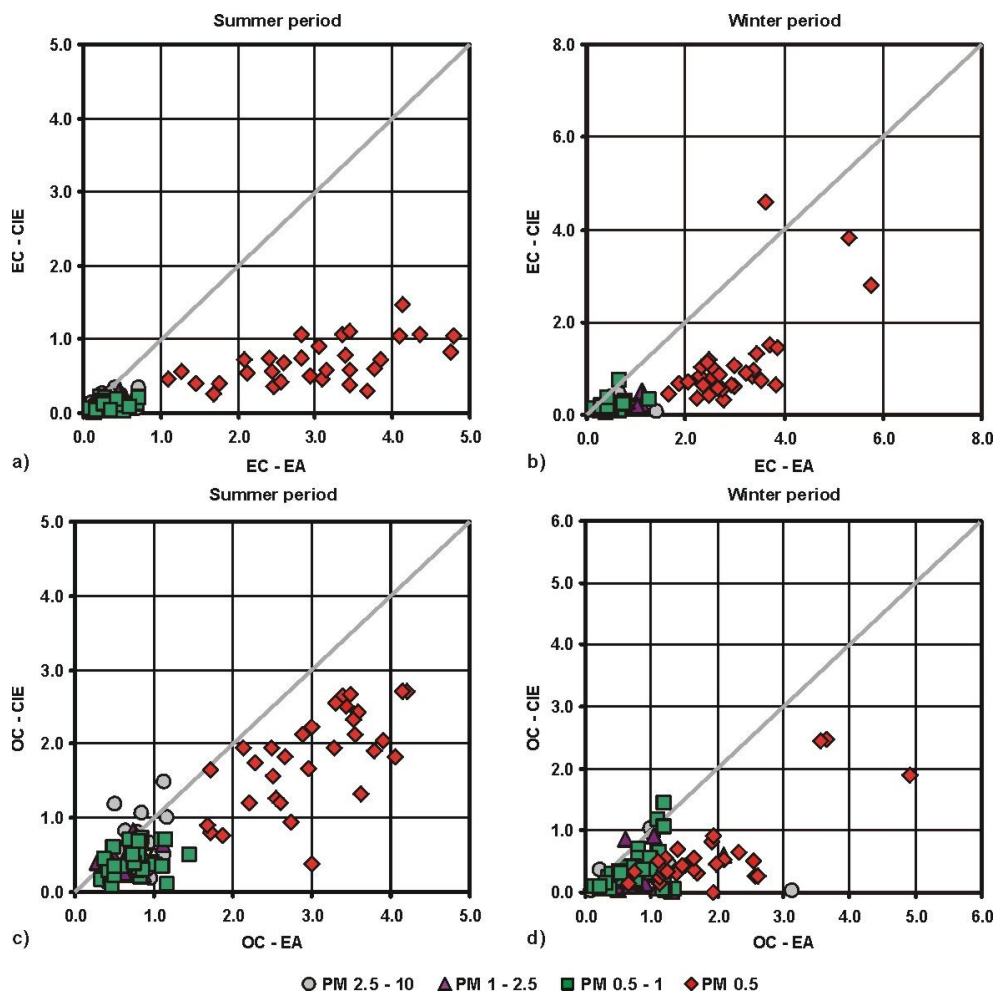


Figura 3.20. Correlações entre concentrações ($\mu\text{g m}^{-3}$) diárias de EC (a-b) e OC (c-d) registadas em ambos os locais de amostragem (Escuelas Aguirre - EA e CIEMAT - CIE) nos períodos de verão e inverno.

O rácio CIE/EA para as concentrações do EC apresentaram uma diminuição para a fração mais fina (Figura 3.18a-b), sugerindo uma rápida coagulação das emissões frescas do EC ultrafino. As concentrações médias de EC no local de fundo urbano, que é mais influenciado pelo transporte regional de massas de ar poluídas das principais vias de tráfego do que pelas emissões frescas, revelam uma proporção menor nas partículas submicrométricas. Algumas das amostras do OC das frações mais grosseiras parecem estar sobre a linha 1:1, especialmente durante o período de verão (Figura 3.20c). Uma possível explicação pode estar relacionada com o facto de que, no verão, a contribuição para o OC de fontes biogénicas aumenta (Gelencsér et al., 2007). Assim, as contribuições biogénicas devem ser maiores no CIEMAT (local rodeado pelo parque Dehesa de la Villa) que nas Escuelas Aguirre. Uma explicação complementar é a maior ressuspensão de poeira

de estrada e dos travões dos automóveis que contêm matéria orgânica, durante os períodos secos do verão (Pio et al., 2013).

3.4.4. Aerossol orgânico secundário

As concentrações de OC secundário (SOC) ainda não podem ser quantificadas com precisão devido ao conhecimento limitado da sua composição molecular, dos processos atmosféricos envolvidos e dos perfis de emissão característicos (Pio et al., 2011).

O método mais comum para estimar o OC na atmosfera, tanto primário como secundário, baseia-se na utilização do EC como marcador para as concentrações de OC primário (Castro et al., 1999; Turpin e Huntzicker, 1995). O rácio mínimo OC/EC observado pode fornecer estimativas do OC primário (POC), quando as amostras de PM contêm principalmente aerossol carbonáceo primário da queima de combustíveis fósseis. O OC em excesso relativamente a esse rácio mínimo é atribuído a fontes secundárias:

$$SOC = OC - (OC/EC)_{\min} \times EC \quad (3.1)$$

A mistura de emissões de várias fontes e processos que geram diferentes proporções de carbono primário manifestam-se em razões OC/EC mínimas altamente variáveis. Relações OC/EC com valores baixos têm sido associadas as fontes de tráfego (2,2 e 0,8 para veículos ligeiros a gasolina e veículos pesados a diesel, respetivamente), enquanto o aquecimento residencial (4,15 combustão de madeira e em equipamentos de gás natural 12,7), os incêndios florestais (14,5) e a poeira de estradas pavimentadas (13,1) têm mostrado rácios surpreendentemente elevados (Sillanpaa et al., 2005). Viana et al. (2006) salientaram que as variações em séries temporais das razões OC/EC podem ser interpretadas como alterações das fontes de emissão ou das regiões de origem. A variabilidade dos rácios OC/EC devida a condições meteorológicas também foi documentada por Salma et al. (2005).

Neste estudo, observou-se que a razão OC/EC não mostra grandes variações durante o período de inverno. Ao contrário, durante o verão, diferentes situações meteorológicas sinóticas, contribuíram para mudanças repentinas da razão (Tabela 3.10). Para verificar a importância das variações meteorológicas inter-sinóticas na relação OC/EC, foram aplicados os testes não

paramétricos de Kruskal-Wallis (teste estatístico que avalia se três ou mais amostras têm distribuições idênticas). Os resultados dos testes indicaram que não foram observadas diferenças estatisticamente significativas na relação OC/EC, para as diferentes situações sinóticas, com um nível de confiança de 99%, em ambos os locais de amostragem (Figura 3.21). Além disso, observou-se que não há uma relação linear estatisticamente significativa ($p > 0,1$) entre os rácios diários de OC/EC e os níveis médios diários de NO, CO e O₃ no PM₁₀, PM_{2,5} e PM₁ durante o período de inverno ($r^2 = 0$) (Figura 3.22). Isto significa que, o rácio OC/EC não varia com o aumento ou diminuição dos valores dos contaminantes. Assim, existe apenas uma fonte de carbono durante o inverno. Tendo em conta os resultados das emissões do tráfego apresentados em Pio et al. (2013) e a discussão em Pio et al. (2011), qualquer OC, com origem na conversão gás-partícula, resulta principalmente da rápida condensação de compostos orgânicos semi-voláteis a temperaturas mais baixas que prevalecem no inverno.

Tabela 3.10. Rácios da média de OC/EC encontradas no ar ambiente de Madrid e concentrações médias ($\mu\text{gC m}^{-3}$) para o OC secundário (SOC) e o OC primário (POC), estimado a partir de rácios OC/EC mínimos, distribuídos em três classes de tamanho.

Local	Estação do ano	PM ₁₀			PM _{2,5}			PM ₁		
		OC/EC*	SOC**	POC	OC/EC	SOC	POC	OC/EC	SOC	POC
EA	Ambas	1,1±0,4	2,6 (57%)	1,9	1,0±0,4	2,5 (65%)	1,3	1,0±0,4	2,2 (69%)	1,0
	Verão	1,3±0,4	3,2 (64%)	1,8	1,3±0,4	3,1 (71%)	1,3	1,2±0,4	2,8 (74%)	1,0
	Inverno	0,9±0,2	1,9 (49%)	2,0	0,8±0,3	1,8 (57%)	1,4	0,8±0,3	1,6 (62%)	1,0
CIE	Ambas	2,0±1,4	1,8 (79%)	0,5	1,9±1,4	1,5 (79%)	0,4	1,8±1,3	1,3 (82%)	0,3
	Verão	3,2±1,0	2,8 (88%)	0,4	3,1±0,9	2,3 (89%)	0,3	2,9±0,8	2,0 (90%)	0,2
	Inverno	0,8±0,3	0,8 (58%)	0,6	0,7±0,3	0,7 (57%)	0,5	0,8±0,3	0,6 (65%)	0,3

*média ± desvio padrão

**percentagem de OC secundário entre parêntesis

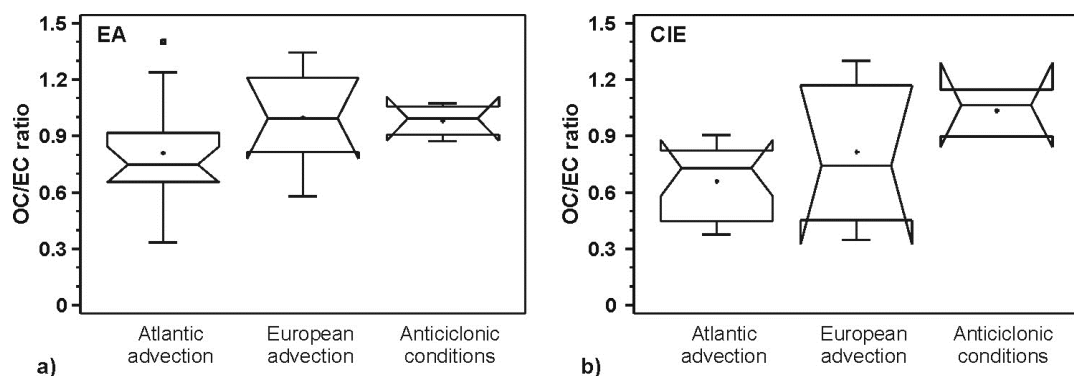


Figura 3.21. Gráfico de caixa de bigodes com valores da razão OC/EC para PM₁₀ nas Escuelas Aguirre – EA (a) e no CIEMAT – CIE (b). Os dados estão divididos em quatro quartis. A mediana é

desenhada como uma linha horizontal dentro da caixa. As ranhuras descrevem o intervalo esperado da variação da mediana. Se as ranhuras das duas caixas não se sobrepõem, existe evidência de uma diferença estatisticamente significativa entre as medianas.

Em contraste, durante o período de amostragem de verão, observou-se uma dependência significativa entre os rácios OC/EC e os níveis médios diários do NO, CO ($p < 0,01$) e O₃ ($p < 0,001$) (Figura 3.22). Um aumento da relação OC/EC para níveis mais elevados de O₃, evidencia a predominância da componente secundária do OC. As quantidades de SOA são maiores durante períodos com condições meteorológicas favoráveis, com ocorrência de atividade fotoquímica (Pio et al., 2011; Plaza et al., 2006; Turpin e Huntzicker, 1995). A incidência das fortes emissões de carbono primário na redução do rácio OC/EC no verão é claramente exposta no gráfico que correlaciona este parâmetro com o NOx (Figura 3.20a) e o CO (não mostrado). Assim, a utilização da razão (OC/EC) mínima para se obter estimativas de POC pode ser considerada razoável, neste caso particular. Assim, os rácios (OC/EC) mínimos foram estimados para cada local de amostragem, traçando a melhor linha de ajuste que passa pela origem.

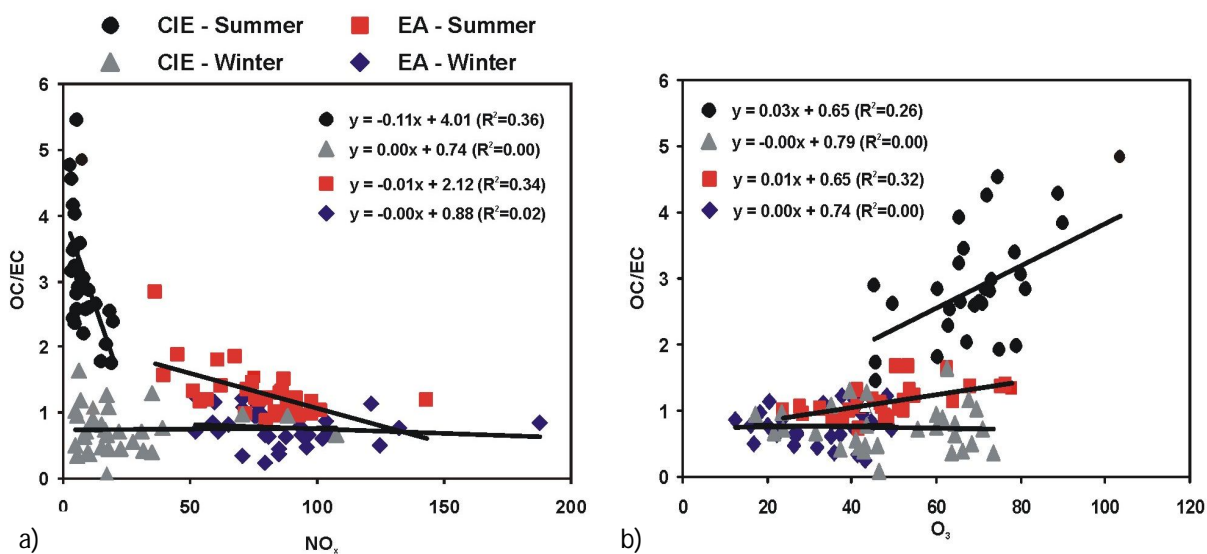


Figura 3.22. Correlação entre os rácios diários OC/EC para o PM₁ e valores médios diários para o NO_x (a) e para o O₃ (b) registados nas Escuelas Aguirre -EA e no CIEMAT - CIE para os períodos de verão e de inverno.

Os rácios (OC/EC) mínimos obtidos para PM₁₀ (0,55 e 0,35 em EA e CIE, respetivamente) e PM_{2,5} (0,30 e 0,33 em EA e CIE, respetivamente) foram menores que os rácios (OC/EC) mínimos normalmente atribuídos ao combustível fóssil (1,0 e 0,7) em muitos locais urbanos de fundo na Europa. Isto evidencia que os rácios OC/EC mínimos obtidos são estimativas razoáveis da queima

de combustíveis fósseis em Madrid. No caso da fração PM_{10} , o rácio $(OC/EC)_{min}$ estimado foi de 0,29 em ambos os locais de amostragem. Os resultados obtidos para os dados sazonais e totais, com base nos rácios (OC/EC) mínimos em cada gama de tamanho de partícula, estão expostos na Tabela 3.10. Os dados de SOC mostram um claro padrão sazonal. Os valores de concentração do SOC obtidos, foram muito mais elevados no verão do que no inverno em ambos os locais (> 50% no CIEMAT). Em termos relativos, o teor de SOC em partículas de OC foi maior no fundo urbano do que no local do tráfego e nas frações de tamanho mais pequeno (Tabela 3.10). Essa tendência reflete a menor incidência de emissões de OC primárias provenientes da combustão de combustíveis fósseis e poeira da estrada no local de fundo urbano, bem como o transporte regional de OC secundário das áreas mais poluídas do centro de Madrid e das faixas de tráfego circundantes. O transporte de ar fotoquimicamente enriquecido por circulações regionais desenvolvidas na bacia de Madrid, no verão, foi exaustivamente descrita por Plaza et al. (1997).

Seguindo a mesma metodologia, Harrison e Yin (2008) estimaram concentrações de SOC em PM_{10} , PM_{10} e $PM_{2,5}$ numa estrada e num local de fundo urbano no Reino Unido. Em comparação com Madrid, os valores obtidos de SOC na Inglaterra foram menores durante o verão e mais elevados durante o inverno (Harrison e Yin, 2008). Menores estimativas de SOC em $PM_{2,5}$ foram obtidas num local urbano com influência de tráfego de Helsínquia, Finlândia nos meses de verão e inverno (Viidanoja et al., 2002).

É de notar que Plaza et al. (2011) relataram uma média semelhante (de SOC em percentagem de OC no $PM_{2,5}$ para o CIEMAT em fevereiro de 2006 (63%)) à obtida neste estudo, em fevereiro de 2010, para Escuelas Aguirre (63%) e CIEMAT (57%). O maior teor de OC foi estimado em fevereiro de 2008 (76%), provavelmente como consequência de condições mais favoráveis para a formação de SOC, através da oxidação fotoquímica de precursores gasosos ou semi-voláteis. Um conteúdo de SOC representando 89% do OC total no $PM_{2,5}$ foi obtido em junho de 2009 no CIEMAT, que se enquadra no intervalo de 82-90% obtidos para este mês, no período 2006-2008 por Plaza et al. (2011).

3.4.5. Balanço iónico: formação de compostos inorgânicos secundários em Madrid

De um modo geral, os níveis da maioria dos iões foram mais elevados em Escuelas Aguirre do que no CIEMAT (Tabela 3.9). Em ambos os locais de amostragem e em ambas as estações do ano, os iões predominantemente secundários NO_3^- e SO_4^{2-} dominaram cada uma das frações de tamanho, seguidos pelos iões primários Ca^{2+} e Na^+ .

Foram observadas algumas diferenças nas concentrações dos iões entre o verão e o inverno. Os resultados dos testes estatísticos de Mann-Whitney mostraram que os iões da crosta Ca^{2+} e Mg^{2+} , bem como o SO_4^{2-} , apresentaram valores significativamente superiores ($p < 0,01$) no verão do que no inverno, em ambos os locais de amostragem, no PM_{10} , $\text{PM}_{2,5}$ e PM_1 . Na Península Ibérica, as concentrações de material da crosta são geralmente mais elevadas no verão, não só devido à ressuspensão de poeira local-regional, do tráfego rodoviário e do vento, mas também pela maior ocorrência de intrusões de poeira africana (Salvador et al., 2013). Complementarmente, os níveis de SO_4^{2-} atingem o seu máximo no verão, devido à forte radiação e consequente maior oxidação de SO_2 a SO_4^{2-} (Querol et al., 2008a). Pelo contrário, os valores mais elevados ($p < 0,01$) no inverno do que no verão foram obtidos para as espécies secundárias NO_3^- e NH_4^+ , nas frações mais finas, e para o Cl^- e Na^+ , no PM_{10} e $\text{PM}_{2,5}$ em Escuelas Aguirre. O transporte mais eficiente do Atlântico, e a dispersão de sal nas estradas para derreter o gelo e a neve durante o período de inverno, explicam o comportamento sazonal do Na^+ e do Cl^- nas partículas grosseiras. A sazonalidade do amónio e do nitrato pode ser explicado pela estabilidade térmica do nitrato de amónio: a neutralização de NO_3^- com o NH_4^+ disponível, depois de neutralizado o SO_4^{2-} , origina aerossol na forma de NH_4NO_3 , cuja formação é reversível; o NH_4NO_3 pode sofrer evaporação, conduzindo assim, a menores concentrações no período de verão. O ião K^+ não mostra qualquer sazonalidade em ambos os locais, o que sugere uma origem regional.

O balanço de iões expresso pelo rácio da soma da concentração equivalente ($\mu\text{eq m}^{-3}$) de catiões por aniões, pode ser usado como um indicador para verificar a fiabilidade e exatidão das concentrações medidas (Wang et al., 2005). As razões em todas as frações, exceto na 2,5-10 μm , estão próximas da unidade, o que indica que os iões principais foram quantificados e que os dados podem ser considerados precisos. Um excesso da quantidade de catiões em relação aos aniões foi observado em ambos os locais, no verão na fração grosseira, o que pode ser explicado

por um excesso de carbonatos neste período. A inclusão no equilíbrio de concentrações de carbonatos medidos nas frações mais grosseiras demonstra que esta é a razão para o excesso de cátions.

Um balanço para cada fração de tamanho foi calculado a partir das concentrações de íons inorgânicos solúveis em água, inspirado no trabalho apresentado pelo Alastuey et al. (2005) e com base em processos de reação atmosféricos comumente aceitos. Foram aplicadas as seguintes regras:

- 1) Foi considerado que o Na^+ provém apenas do sal marinho (com uma origem marinha ou o usado no degelo das estradas). Foi inicialmente equilibrado com sulfatos de sal do mar para formar sulfato de sódio e de magnésio, com razões dependentes da composição do sal marinho;
- 2) O excesso (livre) de sódio e de magnésio é associado com o cloreto em proporções equivalentes às observadas na água do mar, até que qualquer um dos íons (cloreto em geral) seja totalmente consumido;
- 3) O NH_4^+ é preferencialmente associado com SO_4^{2-} livre (sem sal do mar), como $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (Seinfeld e Pandis, 1998); no caso de um excesso de NH_4^+ com respeito a SO_4^{2-} , o NH_4^+ livre é em primeiro lugar balanceado com o NO_3^- e em segundo lugar com Cl^- , para formar nitratos de amônio e cloreto;
- 4) O NO_3^- livre, após o equilíbrio com NH_4^+ , é associado sequencialmente com cátions de sal do mar (livres de Na^+ e Mg^{2+} , após a etapa (2)), em proporções equivalentes às observadas na água do mar e com cátions do solo (Ca^{2+} , K^+ , Mg^{2+});
- 5) O SO_4^{2-} livre, é também sequencialmente relacionado com cátions livres, do sal do mar e do solo, (Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , K^+); se o SO_4^{2-} ainda permanece livre após este passo, é considerado como ácido sulfúrico que não reagiu;
- 6) Qualquer Cl^- livre, após as etapas (2) e (3), é sequencialmente associado com Ca^{2+} e K^+ , os quais se supõe resultarem do solo ou a partir da reação do HCl gasoso com partículas de solo;
- 7) Depois dos saldos anteriores, considera-se que quaisquer Ca^{2+} , Mg^{2+} e K^+ ainda livres, não reagiram e correspondem a partículas do solo; duas metodologias são seguidas para estes

iões livres: se o carbonato foi medido, os cátions são sequencialmente associado com o CO_3^{2-} até qualquer dos iões seja completamente consumido; se o carbonato não foi medido, todos estes cátions livres são considerados como sais carbonatados.

Os níveis de sal do mar foram semelhantes em Escuelas Aguirre e no CIEMAT no verão. No inverno, as partículas de sal do mar estavam presentes em concentrações mais elevadas na área de tráfego do que no fundo urbano, provavelmente devido a ressuspensão de poeira da estrada contendo sal espalhado para derreter o gelo. Uma parte importante de cloro parece ter sido evaporado a partir de partículas de sal do mar em ambos os locais, sobretudo para os tamanhos $<2,5 \mu\text{m}$ no verão, provavelmente como resultado do ataque pelos ácidos menos voláteis nítrico e sulfúrico (Pio e Lopes, 1998). Os resultados são apresentados na Tabela 3.11.

Embora detetado em todas as frações, o $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, apresentou maiores concentrações nas partículas de tamanhos mais pequenos (Harrison e Pio, 1983). Em ambos os locais, mais de 90% e de 75% do $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, estavam presentes na fração PM_1 nos períodos de verão e de inverno, respetivamente. O NH_4NO_3 foi detetado quase exclusivamente no inverno. Durante esta temporada, 89% e 82% do NH_4NO_3 determinado nas Escuelas Aguirre e no CIEMAT, respetivamente, estava presente na fração submicrométrica ($<1 \mu\text{m}$). Também foi observado que, durante o inverno, principalmente nas Escuelas Aguirre, pode ocorrer a formação de pequenas quantidades de NH_4Cl em partículas submicrométricas.

Devido à alta volatilidade dos nitratos de amónio em altas temperaturas e baixa humidade (Harrison e Kitto, 1990), não foi obtido NH_4NO_3 no verão para qualquer tamanho de partículas. Verificou-se que, no verão, as partículas de nitrato existiam em associação com os cátions de sal marinho e do solo, em geral distribuídas de forma homogénea entre as frações finas e grosseiras. Este é provavelmente resultante de reações envolvendo o ácido nítrico produzido fotoquimicamente e partículas quer de sal marinho, quer do solo. No inverno, a reação de ácido nítrico com o sal marinho e poeira do solo também ocorreu em ambos os locais, mas com menor intensidade. A reação de HNO_3 com o NaCl do sal marinho, ou com carbonatos de solo, tem sido descrita na literatura (Brimblecombe e Clegg, 1988; Harrison e Pio, 1983; Mamane e Gottlieb, 1992; Pakkanen, 1996; Wall et al., 1988).

Tabela 3.11. Concentrações e composição estimada de matéria inorgânica solúvel em água (WSIM), para as diferentes frações de tamanhos, no verão e no inverno, no tráfego e no fundo urbano.

	PM _{0,5}		PM _{0,5-1}		PM _{1-2,5}		PM _{2,5-10}	
	Verão	Inverno	Verão	Inverno	Verão	Inverno	Verão	Inverno
Escuelas Aguirre - Tráfego								
Catiões (neq m ⁻³)	23	30	9,7	12	9,0	17	11	25
Aniões (neq m ⁻³)	24	23	8,0	11	12	15	20	24
Estimativa (µg m ⁻³)								
(Na ₂) _{ss} SO ₄	0,021	0,025	0,012	0,014	0,020	0,039	0,028	0,11
(Mg) _{ss} SO ₄	0,0040	0,0048	0,0046	0,0040	0,050	0,017	0,010	0,036
(Na) _{ss} Cl	0,062	0,12	0,024	0,072	0,038	0,23	0,11	0,68
(Mg) _{ss} Cl	0,010	0,011	0,0040	0,0062	0,0071	0,021	0,020	0,038
(NH ₄) ₂ SO ₄	0,64	0,54	0,21	0,24	0,049	0,17	0,012	0,0094
NH ₄ NO ₃		0,87		0,34		0,15		0,00036
NH ₄ Cl		0,018		0,0017				
NaNO ₃	0,13	0,035	0,093	0,041	0,18	0,099	0,16	0,16
Mg(NO ₃) ₂	0,035	0,0030	0,019	0,0022	0,047	0,0049	0,043	0,00034
Ca(NO ₃) ₂	0,31	0,021	0,019	0,056	0,065	0,19	0,22	0,063
KNO ₃	0,0071			0,0031		0,015	0,0046	
CaSO ₄	0,24		0,16	0,0020	0,18	0,022	0,13	0,080
K ₂ SO ₄	0,023		0,0064		0,033	0,00062	0,014	
Na ₂ SO ₄								
MgSO ₄			0,0013		0,00067		0,00081	
H ₂ SO ₄	0,056		0,0057		0,011		0,023	
CaCl ₂	0,019	0,0050	0,0016	0,0076	0,00068	0,022	0,00025	0,10
KCl	0,0082			0,0025		0,0019	0,00019	0,0010
CaCO ₃	0,062	0,20	0,058	0,047	0,027	0,072	0,020	0,075
MgCO ₃	0,00089	0,0041	0,010	0,0012			0,00040	
K ₂ CO ₃	0,026	0,060	0,021	0,025	0,018	0,026	0,020	0,0074
CIEMAT – Fundo Urbano								
Catiões (neq m ⁻³)	20	17	8,1	9,4	8,3	11	9,7	12
Aniões (neq m ⁻³)	24	15	6,1	9,3	9,1	10	15	17
Estimativa (µg m ⁻³)								
(Na ₂) _{ss} SO ₄	0,032	0,010	0,0072	0,0094	0,026	0,026	0,025	0,055
(Mg) _{ss} SO ₄	0,062	0,0019	0,0014	0,0034	0,010	0,010	0,0089	0,017
(Na) _{ss} Cl	0,13	0,031	0,014	0,033	0,030	0,13	0,037	0,36
(Mg) _{ss} Cl	0,012	0,0015	0,0026	0,0050	0,0056	0,020	0,0068	0,036
(NH ₄) ₂ SO ₄	0,54	0,36	0,21	0,22	0,045	0,14	0,010	0,0081
NH ₄ NO ₃	0,011	0,60	0,0016	0,17	0,0029	0,16		0,0013
NH ₄ Cl		0,0031		0,00024				
NaNO ₃	0,15	0,035	0,053	0,032	0,20	0,11	0,21	0,093
Mg(NO ₃) ₂	0,015	0,0022	0,017	0,0033	0,042	0,0077	0,044	0,00012
Ca(NO ₃) ₂	0,32	0,052	0,032	0,063	0,061	0,089	0,094	0,064
KNO ₃	0,018	0,0044		0,034		0,0089	0,0018	
CaSO ₄	0,066	0,0068	0,071	0,0039	0,11	0,0066	0,080	0,022
K ₂ SO ₄	0,049	0,0059	0,0055		0,0088	0,00033	0,0025	
Na ₂ SO ₄	0,018	0,0027	0,00042					
MgSO ₄	0,0013		0,0015		0,00020			
H ₂ SO ₄	0,17	0,0061	0,0035		0,0031		0,0045	
CaCl ₂	0,0089	0,00090	0,00032	0,00038		0,0028		0,031
KCl	0,00068	0,0040				0,0011		0,0020
CaCO ₃	0,0086	0,042	0,076	0,022	0,033	0,027	0,046	0,046
MgCO ₃	0,0011	0,0011	0,0068	0,0010	0,0038	0,0058	0,011	
K ₂ CO ₃	0,0043	0,034	0,017	0,016	0,010	0,012	0,013	0,012

ss – sal marinho

Importantes quantidades de sulfatos foram também associadas com cátions do solo, tais como o cálcio, especialmente no verão. O sulfato de cálcio foi uniformemente distribuído entre as quatro frações e, por conseguinte, parece ter origem a partir quer do ataque de SO_2 e de ácido sulfúrico a compostos do solo, quer da existência de sulfato no solo. Principalmente, na fração de tamanho menor e durante o verão, verificou-se uma quantidade em excesso de sulfato, que não pode ser compensado por qualquer dos cátions medidos, indicando a presença de ácido sulfúrico que não reagiu, ou de bissulfato de amónio que não foi totalmente neutralizado. Os níveis de sulfatos ácidos foram mais elevados no local fundo urbano, onde havia menos poeira de ressuspensão da estrada para neutralizar os ácidos formados regionalmente.

No período de inverno, muito do CaSO_4 estimado estava presente na fração grosseira (2,5-10 μm), enquanto no período de verão, também foi detetado nas frações de tamanho mais pequeno. De facto, 56 e 42% do CaSO_4 determinado nas Escuelas Aguirre e no CIEMAT, respetivamente, foram concentrados nas frações submicrométricas. No Verão, observou-se um padrão similar para o $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, para o qual 53% e 70% da massa foi concentrada em partículas submicrométricas, respetivamente, nas Escuelas Aguirre e no CIEMAT. Isto está provavelmente relacionado com a presença invulgar na atmosfera de Madrid de uma quantidade significativa de Ca^{2+} e, em menor quantidade, de Mg^{2+} , K^+ e Na^+ , na fração submicrométrica, durante o período do verão. No túnel do Marquês de Pombal também foram encontrados valores predominantes de cálcio e de sódio nas partículas submicrométricas resultantes das emissões de tráfego (Pio et al., 2013). Moreno et al. (2013) demonstraram que a concentração de poeira mineral inalável em Madrid é fortemente influenciada pela suspensão ou ressuspensão provocada pelo tráfego. Mostraram que existe uma elevada correlação entre os perfis diários das concentrações horárias do Al e do Ca (obtidos por um amostrador Streaker nas frações de tamanho 0,1-2,5 e 2,5-10 μm), PM_{10} , NO_2 e Cu, Zn e Cr nas Escuelas Aguirre. Estes autores também encontraram um grupo rico em partículas de cálcio na fração fina, associado com atividades de construção e obras rodoviárias, e posterior ressuspensão de poeira pelo tráfego rodoviário, nas Escuelas Aguirre. A presença de CaCO_3 e Na_2CO_3 nas frações mais finas pode também ser uma consequência da sua utilização como antiácidos em óleos lubrificantes (Cahill et al., 2007).

Deve-se levar em conta, que o período de verão foi afetado por frequentes intrusões de poeira africana. Esses eventos, especialmente aqueles ocorridos nos períodos de 2-3 de junho e de 12-19 de junho, claramente influenciaram os níveis de Ca^{2+} . Os valores médios de Ca^{2+} foram significativamente maiores durante os dias em que ocorreram intrusões de poeira (Figura 3.23) e

não coincidiram com as maiores concentrações de carbonatos. As diferenças variaram de valores superiores a 56% em dias empoeirados na fração $<0,5 \mu\text{m}$ a valores maiores que 214% na fração $1-2,5 \mu\text{m}$, no CIEMAT. No local de tráfego, em Escuelas Aguirre, as diferenças foram menos extremas (de 20% maior em dias empoeirados do que em dias não empoeirados, na fração $<0,5 \mu\text{m}$, a 94% superiores na fração $2,5-10 \mu\text{m}$) apontando para uma influência significativa dos processos de ressuspensão de poeira já mencionados anteriormente. A deposição de partículas minerais altamente desagregadas de CaCO_3 durante esses eventos pode ser a principal razão pela qual a concentração média de Ca^{2+} no verão, em ambos os locais de amostragem, foi maior nas frações menores. Além disso, as pequenas partículas constituídas por sulfatos de Ca foram anteriormente detetadas, vindas de plumas de poeira africana (Alastuey et al., 2005; Kandler et al., 2007). Đorđević et al. (2012) também obtiveram uma distribuição de tamanho bimodal para o Ca^{2+} , com um modo de $DA \leq 0,49 \mu\text{m}$ e o outro de $3,0 \leq DA \leq 7,2 \mu\text{m}$, no centro da cidade de Belgrado, na região dos Balcãs.

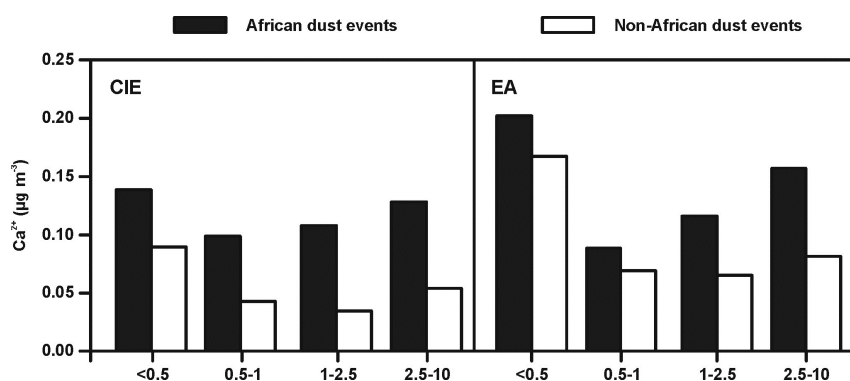


Figura 3.23. Valores médios diários para o Ca^{2+} registados em Escuelas Aguirre e no CIEMAT para nos períodos de verão e de inverno.

3.4.6. Compostos orgânicos e fontes de emissão

Os principais compostos orgânicos presentes no aerossol de Madrid foram identificados e quantificados (Tabelas A3 e A4 em anexo). As concentrações de compostos orgânicos no PM_{10} , no verão, são mais altas no CIEMAT do que nas Escuelas Aguirre (344 e $334 \mu\text{g m}^{-3}$) e mais elevadas no verão do que no inverno. A Figura 3.24 mostra a distribuição das diferentes classes orgânicas nas frações PM_1 , $\text{PM}_{2,5}$ e PM_{10} em ambos os locais de amostragem e nas duas estações do ano. As

baixas correlações entre as concentrações dos compostos orgânicos medidos junto à estrada e no fundo urbano, em ambas as estações, sugerem diferentes fontes de emissão e/ou processos de formação.

A percentagem de material orgânico que foi extraído e cromatograficamente resolvido foi muito baixa. Em geral, a percentagem de massa variou entre 0,1 e 4%, independentemente do tamanho do PM, local ou estação do ano. Alguns componentes eluíram em conjunto e produziram uma acumulação de componentes nos cromatogramas sem resolução. Além da fração não resolvida, não foi possível identificar alguns picos. Por outro lado, macromoléculas e outros componentes complexos, que também seriam de esperar nas amostras de aerossol (Alves et al., 2012), constituem uma fração analiticamente inacessível.

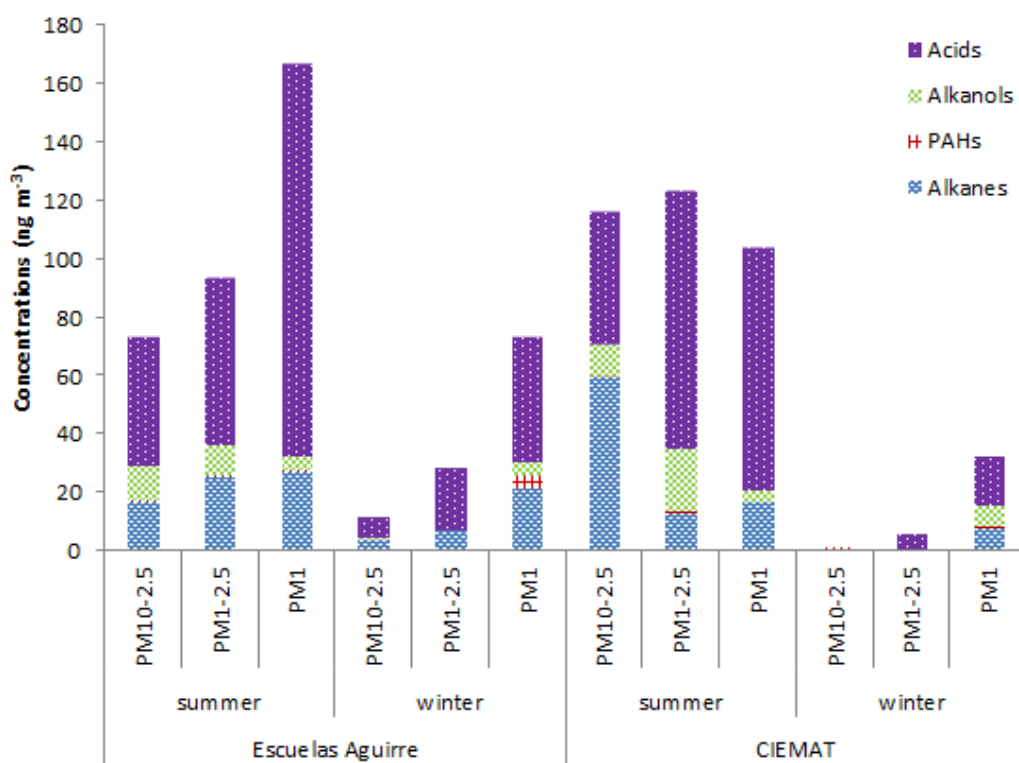


Figura 3.24. Distribuição das classes orgânicas nas diferentes frações de tamanho nas Escuelas Aguirre - tráfego e no CIEMAT - fundo urbano, no verão e no inverno.

As distintas classes orgânicas identificadas foram utilizadas para avaliar diferentes fontes de emissão com base em parâmetros geoquímicos (Alves, 2008).

3.4.6.1. Parâmetros de diagnóstico molecular e análise de dados

Para investigar a origem dos aerossóis orgânicos, foram utilizados os seguintes marcadores moleculares e parâmetros de diagnóstico:

a) O índice de preferência de carbono (CPI) para os *n*-alcanos, *n*-alcanóis e ácidos *n*-alcanóicos foi calculada de acordo com a Alves (2008).

- i) Para os *n*-alcanos este parâmetro empírico é expresso como a soma do número de carbonos homólogos ímpares, ao longo de um intervalo, dividido pela soma dos homólogos de carbono pares, para o mesmo intervalo.
- ii) Para os *n*-alcanóis e ácidos *n*-alcanóicos, o rácio é a soma do número de carbonos homólogos pares, ao longo de um intervalo, dividido pela soma dos homólogos de carbono ímpares, durante o mesmo intervalo.

Ao dividir o intervalo de CPI, podemos distinguir contribuições microbianas (*n*-C₁₀-*n*-C₂₄) e de ceras de plantas (*n*-C₂₂-*n*-C₃₄).

b) C_{max}. representa o número de carbonos do composto com a concentração máxima na série homóloga (Alves et al., 2012; Li et al., 2010; Pegas et al., 2012).

c) Para determinar a importância relativa das fontes biogénicas e antropogénicas, a contribuição das ceras vegetais pode ser estimada a partir da seguinte equação (Alves et al., 2012; Bi et al., 2003; Guo et al., 2003; Lin e Lee, 2004; Pio et al., 2001; Zheng et al., 2000):

$$WNA \ C_n = C_n - \frac{(C_{n+1} + C_{n-1})}{2} \quad (3.2)$$

onde WNA C_n é a concentração da componente do *n*-alcanos exclusivamente atribuível às ceras das plantas na série homóloga com um número de carbonos *n* e C_{n-1}, C_n e C_{n+1} são as concentrações de *n*-alcanos com os números de carbono especificados. Os valores negativos de WNA C_n foram tomados como 0. O conteúdo que é atribuível aos combustíveis fósseis pode então ser calculado como a diferença entre a soma total e a soma das concentrações dos *n*-alcanos atribuíveis às das ceras vegetais. Também se calculou a percentagem do total de *n*-alcanos, *n*-

alcanóis ou ácidos *n*-alcanóicos derivados das ceras da vegetação em relação ao total de cada um destes (% WNA), como se segue:

$$\%WNA = \left(\frac{\sum WNA C_n}{\sum NA} \right) \times 100 \quad (3.3)$$

onde $\sum WNA C_n$ é a concentração total de *n*-alcanos provenientes das ceras, *n*-alcanóis ou ácidos *n*-alcanóicos e $\sum NA$ é a concentração total de *n*-alcanos, *n*-alcanóis ou ácidos *n*-alcanóicos.

d) O comprimento de cadeia médio (ACL) é outro parâmetro que pode ser utilizado como um indicador adicional dos contributos de fontes. Representa uma média do número de átomos de carbonos por molécula com base na abundância dos compostos homólogos de maior peso molecular com número ímpar de carbonos (Alves, 2008; Jeng, 2006; Yadav et al., 2013). O ACL é definido como:

$$ACL = \frac{23 \times (C_{23}) + 25 \times (C_{25}) + \dots + 33 \times (C_{33}) + 35 \times (C_{35})}{(C_{23}) + (C_{25}) + \dots + (C_{33}) + (C_{35})} \quad (3.4)$$

e) O diagnóstico dos rácios de concentração de PAHs foi utilizado para distinguir entre as fontes petrogénicas e pirogénicas. As compilações dos valores típicos da bibliografia de várias fontes podem ser encontradas noutros lugares (Alves (2008) e Alves et al. (2010a) e referencias aí citadas).

f) A concentração equivalente de benzo[a]pireno (BaPE) é calculada multiplicando a concentração medida para cada PAH pelo respetivo fator de potência equivalente (PEF). Estes fatores procuram relativizar o potencial cancerígeno de cada PAH em relação ao do benzo[a]pireno, o qual é considerado o mais potente (PEF=1). Os PEF para outros PAH variam de 0 a 1.

Os valores de PEF foram retirados da compilação de dados da literatura efetuada por Collins et al. (1998). O BaPE é, então, calculado como uma soma para expressar a carcinogenicidade da mistura:

$$BaPE = \sum PAH_i \times PEF_i \quad (3.5)$$

Os PEFs também foram usados para calcular a contribuição percentual de cada PAH para o potencial carcinogénico total:

$$(\%Carc.Potencial)_i = \frac{(RC \times PEF)_i}{\sum_{i=1}^n (RC \times PEF)_i} \times 100 \quad (3.6)$$

onde RC é a razão do PAH individual para o marcador cancerígeno BaP.

g) O risco cancerígeno total foi calculado utilizando fatores de potência equivalente (PEFs) (Larsen e Larsen, 1998) e o risco carcinogénico a partir da seguinte relação:

$$Carcinogenic \ risk = PAH_i \times PEF_{PAH_i} \times UR_{BaP} = BaPE \times UR_{BaP} \quad (3.7)$$

UR_{BaP} é o fator de risco carcinogénico associado à inalação de uma unidade de BaP ($= 1,1 \times 10^{-6}$ (ng m⁻³)⁻¹), calculado a partir do fator de potência carcinogénica (CPF), utilizando a seguinte relação:

$$UR_{BaP} = \frac{CPF \times 20m^3}{70kg \times CV} \quad (3.8)$$

onde a unidade de risco (UR) representa o excesso de risco de cancro associado à inalação para uma concentração de 1 µg m⁻³ de um composto, CPF ($3,9$ (mg kg⁻¹ dia⁻¹)⁻¹) é o fator de potência carcinogénica para o BaP, 70 kg é o peso de referência para um indivíduo), 20 m³ é a taxa de referência diária para a inspiração humana, e CV é o fator de conversão de mg para ng ($= 1 \times 10^6$) (Bari et al., 2011; Pegas et al., 2012).

3.4.6.2. Hidrocarbonetos alifáticos

Os compostos que foram quantificados compreendem *n*-alcanos de C₁₃ a C₄₀ no verão e de C₁₃ a C₃₃ no inverno. Os *n*-alcanos pares de C₁₉ a C₂₅ e a presença de alcanos ramificados isoprenóides (fitano e pristano) são indicativos de um *input* direto de emissões derivadas do petróleo. As concentrações destes compostos aumentam gradualmente com a diminuição do tamanho das partículas, maximizando a 1 µm. Deste modo, os resíduos de petróleo parecem estar associados com o aerossol mais fino, provavelmente devido à adsorção dos componentes orgânicos pela fuligem carbonácea.

Sabe-se que as ceras de plantas terrestres emitem em muito maior extensão *n*-alcanos com número de carbonos ímpares do que os homólogos de carbono pares. Ao contrário, as emissões automóveis e de outras fontes antropogênicas não mostram nenhuma preferência por carbono par ou ímpar. Geralmente, os valores do CPI variam em torno de 1,0 e 2,0 em ambientes com predominância de emissões automóveis, enquanto um CPI superior a 2,0 é característico de zonas rurais, onde a influência biogênica é maior (Alves, 2008). Os valores do CPI para as amostras de Madrid encontram-se na Tabela 3.12. Através dos valores do CPI obtidos observa-se que os *n*-alcanos das ceras de plantas vasculares contribuem principalmente para as frações de tamanhos de partículas mais pequenas. Ambos os locais de amostragem se localizam perto de parques florestais, o que justifica os valores de CPI superiores a 3 nas frações mais grosseiras, indicando uma grande influência biogênica devido ao aumento da emissão de pólenes, protusão de ceras epicuticulares das plantas promovida pelo vento e ressuspensão de solo do jardim/poeira estrada (Rogge et al., 1993a; Schefuß et al., 2003; Yadav et al., 2013). No verão, os valores sugerem uma grande contribuição de fontes antropogênicas para a fração de partículas grosseiras, em ambos os locais de amostragem. No inverno, os valores do CPI também indicam uma predominância de fontes antropogênicas para todas as frações, exceto PM_{1-2,5} nas Escuelas Aguirre. Num trabalho realizado anteriormente numa área rural perto de Madrid, os valores do CPI para os *n*-alcanos nas PM_{2,5} foram de 1,4 no verão e 1,1 no inverno, indicando uma origem predominante em resíduos de petróleo, com uma ligeira contribuição natural (Pindado et al., 2009). Pietrogrande et al. (2010) reportaram valores médios do CPI para as partículas finas do PM (PM₁ e PM_{2,5}) de 1,5 no verão e 1,1 no inverno, no aerossol urbano de Milão, Itália. Um valor mais alto foi encontrado para as amostras do PM₁₀, 2,5 e 1,1 no verão e inverno, respetivamente. Na cidade de Kaohsiung, Taiwan, a média do CPI foi de 1,26 para o PM₁, e 1,39 para PM₁₋₁₀ (Lin e Lee, 2004). Yadav et al. (2013) também mostraram a predominância de fontes petrogênicas durante os meses de inverno, e influência biogênicas (CPI > 2) durante o verão para o PM₁₀ no aerossol urbano de Nova Deli (Índia). Li et al. (2013) obtiveram CPIs <2 no verão e no inverno para o PM_{2,5} em Pequim. Mais valores de CPIs para os *n*-alcanos, obtidos para aerossóis de diferentes regiões foram compilados por Alves (2008).

Tabela 3.12. Parâmetros de diagnóstico aplicado às séries homólogas de *n*-alcanos, *n*-alcanóis e ácidos *n*-alcanóicos: média do CPI (\pm desvio padrão), valores mínimos e máximos calculados para todas as frações em ambos os locais de amostragem e estações do ano, e % WNA (\pm padrão desvio) para os *n*-alcanos.

		PM ₁			PM _{1-2,5}			PM _{2,5-10}		
		Min.	Max.	CPI \pm DP	Min.	Max.	CPI \pm DP	Min.	Max.	CPI \pm DP
Verão										
Escuelas Aguirre-Trátego										
<i>n</i> -Alcanos	CPI (petróleo)	0,94	9,1	4,5 \pm 2,3	1,3	27	6,6 \pm 6,0	0,18	5,4	2,1 \pm 1,6
	CPI (bactérias, algas)	0,66	15	4,1 \pm 3,5	0,63	13	2,8 \pm 2,9	0,16	1,3	0,66 \pm 0,33
	CPI (ceras de plantas superiores)	1,1	12	5,1 \pm 2,8	1,4	996	153 \pm 262	0,11	28	9,7 \pm 8,7
	% WNA			41 \pm 76			53 \pm 93			59 \pm 94
<i>n</i> -Álcanóis	CPI (biogénico, pirogénico)	3,5	22	12 \pm 5,9	0,066	15	6,7 \pm 5,5	1,5	39	14 \pm 12
	CPI (bactérias, algumas algas)	0,046	0,29	0,11 \pm 0,077	0,00080	0,37	0,12 \pm 0,12	0,0087	0,65	0,16 \pm 0,18
	CPI (ceras de plantas superiores)	0,046	0,29	0,11 \pm 0,077	0,00080	0,37	0,12 \pm 0,12	0,0087	0,65	0,16 \pm 0,18
Ácidos <i>n</i> -Alcanóicos	CPI (biogénico, pirogénico)	5,7	15	9,5 \pm 3,1	0,70	25	12 \pm 9,2	1,4	58	24 \pm 15
	CPI (bactérias, algumas algas)	0,066	0,17	0,12 \pm 0,036	0,0015	1,4	0,27 \pm 0,38	0,00031	0,10	0,046 \pm 0,30
	CPI (ceras de plantas superiores)	0,066	0,17	0,12 \pm 0,036	0,0015	1,4	0,27 \pm 0,38	0,00031	0,10	0,046 \pm 0,30
CIEMAT-Fundo Urbano										
<i>n</i> -Alcanos	CPI (petróleo)	0,70	30	6,2 \pm 6,7	1,3	30	7,4 \pm 8,0	0,79	3,3	1,6 \pm 0,61
	CPI (bactérias, algas)	0,51	11	4,1 \pm 3,1	0,91	8,9	2,8 \pm 2,1	0,74	1,2	0,89 \pm 0,12
	CPI (ceras de plantas superiores)	0,92	27	9,5 \pm 8,7	0,31	23	9,0 \pm 7,0	1,2	7,8	3,4 \pm 1,6
	% WNA			48 \pm 93			48 \pm 90			34 \pm 92
<i>n</i> -Álcanóis	CPI (biogénico, pirogénico)	0,27	34	6,6 \pm 8,3	7,2	179	65 \pm 54	9,2	41	21 \pm 9,9
	CPI (bactérias, algumas algas)	0,029	3,7	0,67 \pm 1,0	0,00032	0,13	0,021 \pm 0,032	0,00029	0,10	0,039 \pm 0,031
	CPI (ceras de plantas superiores)	0,029	3,7	0,67 \pm 1,0	0,00032	0,13	0,021 \pm 0,032	0,00029	0,10	0,039 \pm 0,031
Ácidos <i>n</i> -Alcanóicos	CPI (biogénico, pirogénico)	2,0	14	8,4 \pm 3,6	7,2	41	22 \pm 14	0,70	57	18 \pm 17
	CPI (bactérias, algumas algas)	0,0010	0,51	0,15 \pm 0,13	0,00090	0,14	0,056 \pm 0,049	0,0033	0,15	0,063 \pm 0,053
	CPI (ceras de plantas superiores)	0,0010	0,51	0,15 \pm 0,13	0,00090	0,14	0,056 \pm 0,049	0,0033	0,15	0,063 \pm 0,053
Inverno										
Escuelas Aguirre-Trátego										
<i>n</i> -Alcanos	CPI (petróleo)	0,18	1,3	0,90 \pm 0,34	0,19	21	3,7 \pm 5,8	0,59	2,3	1,2 \pm 0,54
	CPI (bactérias, algas)	0,18	1,1	0,82 \pm 0,32	0,16	19	3,2 \pm 5,0	0,46	3,4	1,2 \pm 0,80
	CPI (ceras de plantas superiores)	0,41	3,1	1,5 \pm 0,73	0,24	6,5	2,0 \pm 2,3	0,75	2,1	1,3 \pm 0,43
	% WNA			14 \pm 24			25 \pm 52			13 \pm 32
<i>n</i> -Álcanóis	CPI (biogénico, pirogénico)	0,88	89	28 \pm 27	0,00039	99	40 \pm 35	1,7	28	13 \pm 7,9
	CPI (bactérias, algumas algas)	0,011	0,28	0,10 \pm 0,10	1,1 \times 10 ⁻⁶	0,71	0,10 \pm 0,20	0,035	0,57	0,13 \pm 0,14

	CPI (ceras de plantas superiores)	0,011	0,28	0,10±0,10	1,1x10 ⁻⁶	0,71	0,10±0,20	0,035	0,57	0,13±0,14
Ácidos <i>n</i> - Alcanóicos	CPI (biogénico, pirogénico)	7,7	26	12±4,4	1,5	23	8,4±6,6	---	---	---
	CPI (bactérias, algumas algas)	0,039	0,13	0,093±0,025	0,020	0,65	0,21±0,20	---	---	---
	CPI (ceras de plantas superiores)	0,039	0,13	0,093±0,025	0,020	0,65	0,21±0,20	---	---	---
CIEMAT-Fundo Urbano										
<i>n</i> -Alcanos	CPI (petroleum)	0,53	1,5	0,93±0,25	0,87	4,1	1,7±0,75	0,72	3,3	1,4±0,57
	CPI (bactérias, algas)	0,48	2,7	0,95±0,48	0,77	3,8	1,3±0,70	0,58	1,8	1,1±0,35
	CPI (ceras de plantas superiores)	0,37	3,3	1,3±0,66	1,0	8,1	2,6±2,2	0,19	7,7	2,5±1,6
	% WNA			14±19			26±77			21±59
<i>n</i> -Álcanóis	CPI (biogénico, pirogénico)	2,2	44	24±15	---	---	---	---	---	---
	CPI (bactérias, algumas algas)	0,0055	0,35	0,064±0,083	---	---	---	---	---	---
	CPI (ceras de plantas superiores)	0,0055	0,35	0,064±0,083	---	---	---	---	---	---
Ácidos <i>n</i> - Alcanóicos	CPI (biogénico, pirogénico)	57	0,00013	17±20	0,54	19	7,0±5,4	---	---	---
	CPI (bactérias, algumas algas)	0,81	0,018	0,25±0,29	0,020	1,9	0,32±0,44	---	---	---
	CPI (ceras de plantas superiores)	0,81	0,018	0,25±0,29	0,020	1,9	0,32±0,44	---	---	---

O C_{max} também pode dar uma indicação das contribuições relativas das várias fontes. Alves (2008) sugeriu que, no caso dos *n*-alcanos, a predominância de homólogos C_{27} , C_{29} ou C_{31} é típica das ceras epicuticulares das plantas superiores, enquanto máximos entre C_{19} C_{26} são característicos dos escapes dos motores dos veículos. Homólogos com peso molecular mais baixo são indicativos de *inputs* microbianos. No verão, as concentrações mais elevadas foram registadas para o homólogo C_{29} , em todas as frações, exceto no PM_1 nas Escuelas Aguirre, para o qual o C_{max} foi C_{25} (Figura 3.25a). Pelo contrário, no inverno, o C_{max} sugere a predominância de emissões automóveis.

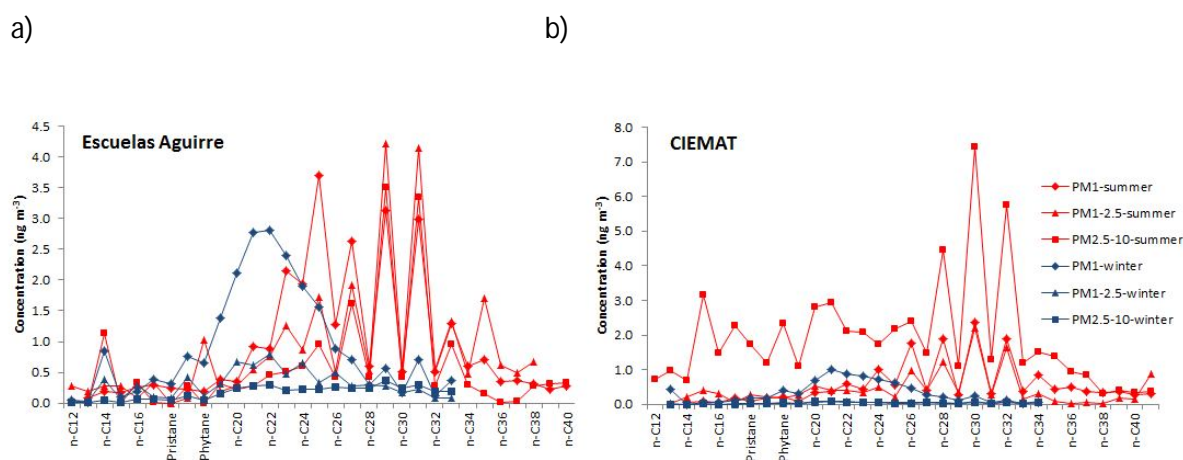


Figura 3.25. Distribuição das concentrações de alcanos individuais durante as duas temporadas de amostragem. Os valores de concentração são médios, no local junto à estrada a) e no fundo urbano b).

As contribuições de ceras vegetais para o total de alcanos foram cerca de 50% em todas as frações exceto no verão para a fração grosseira na estação de fundo urbano (34%) (Tabela 3.12). As percentagens dos alcanos medidos revelam uma contribuição semelhante a partir de ceras de plantas superiores e de resíduos de petróleo. Este resultado não é surpreendente, uma vez que, nas Escuelas Aguirre, as emissões do tráfego intenso são combinadas com os *inputs* biogénicos provenientes de um grande parque (Retiro) contíguo ao local de amostragem. A área de fundo urbano também está inserida num grande parque, nos subúrbios da cidade de Madrid. Neste caso, a contribuição de ceras vegetais foi mais baixa no inverno (13-26%). Isto deve-se ao facto de as condições atmosféricas no verão promoverem as emissões de alcanos das ceras vegetais.

Valores de ACL de 29 foram encontrados em todas as frações granulométricas no verão. No inverno, foram obtidos valores de 26 no PM_1 e 28 nas partículas grosseiras. No verão, os

compostos de cadeia longa são biossintetizados como lípidos cerosos. No inverno, o ACL pode potencialmente ser reduzido se os hidrocarbonetos petrogénicos forem adicionados a partículas que contêm apenas hidrocarbonetos biogénicos. Tem sido sugerido que os lípidos derivados de folhas da vegetação de pastagens podem, em média, ter comprimentos de cadeia mais longos do que os lípidos de folhas provenientes de plantas das florestas e que as plantas produzem compostos de cadeias mais longas em climas mais quentes (Jeng, 2006). Simoneit et al. (1991) analisaram aerossóis na China e revelaram que os *n*-alcanos com maior peso molecular (C_{31}), predominam nas regiões de clima mais quente, na parte sul do país. As variações na distribuição de bio marcadores homólogos vegetais também registaram diferenças entre fontes de vegetação "árida" e "húmida". Por exemplo, as partículas atmosféricas amostradas ao longo da costa da África Ocidental mostraram mudanças nas distribuições do ACL dos *n*-alcanos como consequência da aridez das regiões de origem (Huang et al., 2000; Schefuß et al., 2003). Os ACLs para os alcanos de coníferas em Oregon diminuem com o aumento da distância à faixa Costeira, o que indica uma adaptação das gimnospermas em climas húmidos (Oros et al., 1999).

3.4.6.3. Hidrocarbonetos poliaromáticos

A soma dos PAHs apresentou variações sazonais. A maior concentração média foi observada no inverno para a fração PM_{10} . A concentração de inverno foi aproximadamente 6 vezes maior do que no verão, no tráfego, e cerca de 3 vezes mais elevada no local de fundo urbano. Estes resultados sugerem contribuições significativas de emissões frescas, provenientes de fontes próximas, especialmente dos processos de combustão. Como a distribuição gás-partícula dos PAHs semi-voláteis é dependente da temperatura, a variação sazonal pode ser atribuída parcialmente às condições meteorológicas. No inverno, as temperaturas ambientais são baixas e há menos horas de radiação, logo há menor volatilização e atividade fotoquímica (Bi et al., 2008; Zheng e Fang, 2000). A menor profundidade da camada limite atmosférica, no inverno, também reduz a dispersão e diluição dos poluentes. Por outro lado, a intensidade da radiação solar no verão promove a foto degradação dos PAHs na atmosfera. As concentrações totais de PAH foram inferiores aos resultados encontrados por outros autores (Saarnio et al., 2008; Slezakova et al., 2010) em áreas urbanas com influência de tráfego.

A Figura 3.26 apresenta as percentagens mássicas para os PAHs individuais para os dois locais de amostragem para ambas as estações do ano. Os compostos de 4 anéis, o Flu, Pyr e Chry, foram os PAHs dominantes. O Flu e Pyr são dominantes em partículas de exaustão de diesel, enquanto as fontes de Chry são mais omnipresentes e incluem os escapes de veículos, a combustão de carvão e fogões a lenha. Wang et al. (2009) atribuíram as altas concentrações atmosféricas de PAHs com 4-aneis à capacidade de adsorção/condensação destes compostos semi-voláteis, em partículas pré-existent (Wang et al., 2009). Nas amostras junto à estrada, na fração grosseira, o IcdP foi correlacionado com o BghiP ($r^2 = 0,92$ no verão e $r^2 = 0,90$ no inverno). As principais fontes de emissão destes compostos são os veículos a gasolina. O BaA e o Chry são emitidos principalmente por veículos a diesel (Zielinska et al., 2004). O coeficiente de correlação de Pearson (r^2) entre os dois compostos foi 0,95 e 0,91 nas partículas submicrométricas (PM_{10}) no verão e inverno, respetivamente. No entanto, na fração grosseira, os compostos não apresentaram correlação ($r^2 = 0,71$ no verão e $r^2 = 0,02$ no inverno), uma vez que, as emissões dos canos de escape contêm predominantemente partículas finas (Oliveira et al., 2011). Em Escuelas Aguirre, em ambas as estações do ano, foram encontradas correlações elevadas entre os PAHs individuais e a soma das concentrações de todos os compostos aromáticos para a fração do PM_{10} , sugerindo que vários compostos apresentam fontes comuns. As únicas exceções foram observadas para o IcdP ($r^2 = 0,46$) e DBA ($r^2 = 0,14$) no verão.

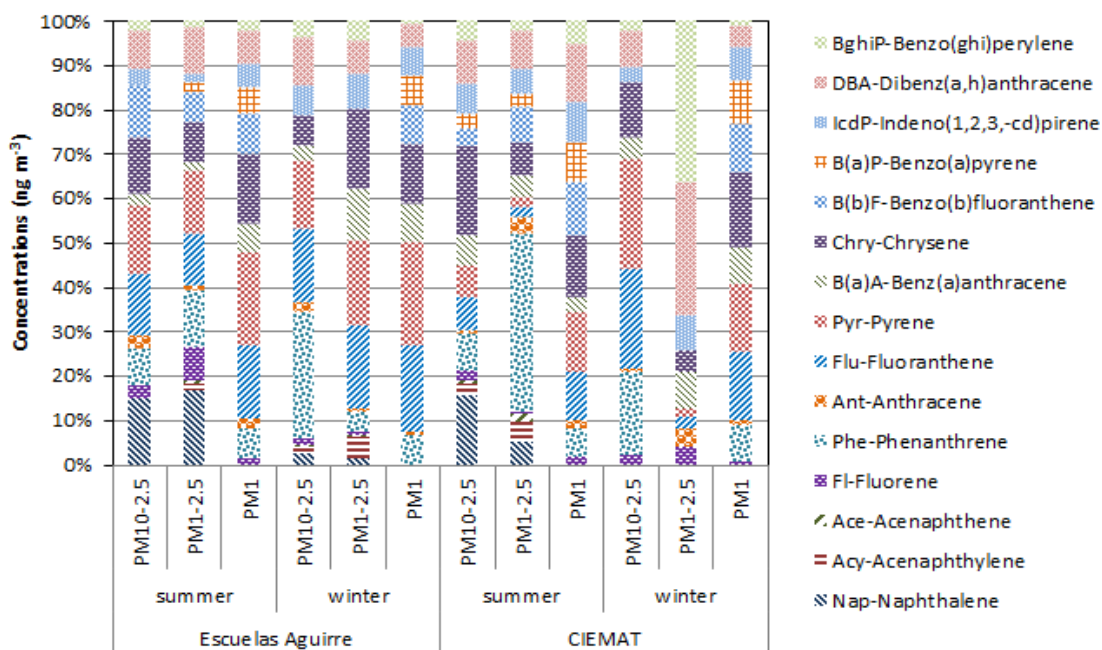
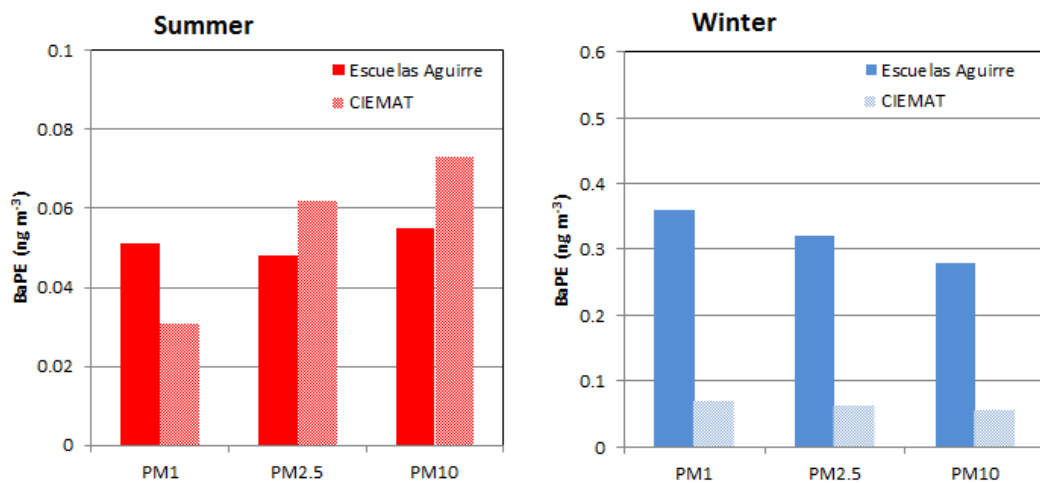


Figura 3.26. Percentagens mássicas de PAHs individuais nos dois locais de amostragem durante os períodos de frio e calor.

O BaP é considerado um dos PAH cancerígenos mais potentes (Callén et al., 2012; Chen et al., 2012a); no entanto, este PAH pode subestimar o caráter cancerígeno do material particulado (Wickramasinghe et al., 2012). Os valores médios para o BaP no PM₁₀ foram menores do que noutras cidades (Ladji et al., 2009; Oliveira et al., 2007; Saarnio et al., 2008; Slezakova et al., 2010). As concentrações do BaP foram maiores no inverno que no verão nas Escuelas Aguirre, mas semelhantes em ambas as estações do ano no CIEMAT. As condições meteorológicas de verão, tais como temperatura mais elevada e radiação solar mais intensa, assim como concentrações de ozono também mais elevadas, poderão ter reduzido a concentração de BaP (Saarnio et al., 2008). Assim, parece que o BaP não é um bom marcador representativo dos PAHs refratários cancerígenos devido ao seu tempo de vida curto e alta reatividade, especialmente no verão. Pufulete et al. (2004) questionaram a adequação do BaP como um indicador carcinogénico na presença de PAHs mais potentes como o dibenzo[a,h]pireno. Okona-Mensah et al. (2005) estimaram que este último PAH pode ter uma potência cancerígena de aproximadamente 100 vezes superior à do BaP. Para melhor avaliar a contribuição total dos PAHs no ar ambiente, a União Europeia recomendou a monitorização de outros compostos relevantes, como o BaA, BbF, BiF, BkF, IcdP, e DBA), mas os valores-alvo destes hidrocarbonetos ainda não foram definidos.

Os PAHs com efeitos adversos na saúde foram analisados com mais detalhes para estimar o risco associado à inalação. As concentrações do BaPE obtidas em Madrid foram menores do que os valores publicados para outros locais (Cecinato et al., 1998; Ladji et al., 2009; Marinoa et al., 2000). Em ambos os locais de amostragem situaram-se abaixo do limiar estipulada tanto pela quarta Diretiva Europeia “Filha” (Diretiva 2004/107/CE) sobre a Qualidade do Ar, como pela Organização Mundial da Saúde, segundo as quais, o valor médio anual não deve ser superior a 1 ng m⁻³ (Figura 3.27a). A Figura 3.27b mostra a atividade carcinogénica individual para ambos os locais de amostragem. O composto que mais contribui para o total do potencial carcinogénico dos PAHs foi o BaP, com valores médios superiores a 61% para todas as frações, exceto para o PM₁ no fundo urbano, no inverno (56%). A sua contribuição para a carcinogenicidade total foi ligeiramente superior nas Escuelas Aguirre do que no CIEMAT no inverno. Os segundos maiores contribuintes foram o BkF no verão e o BaA no inverno, enquanto o Chry apresentou a menor contribuição.

a)



b)

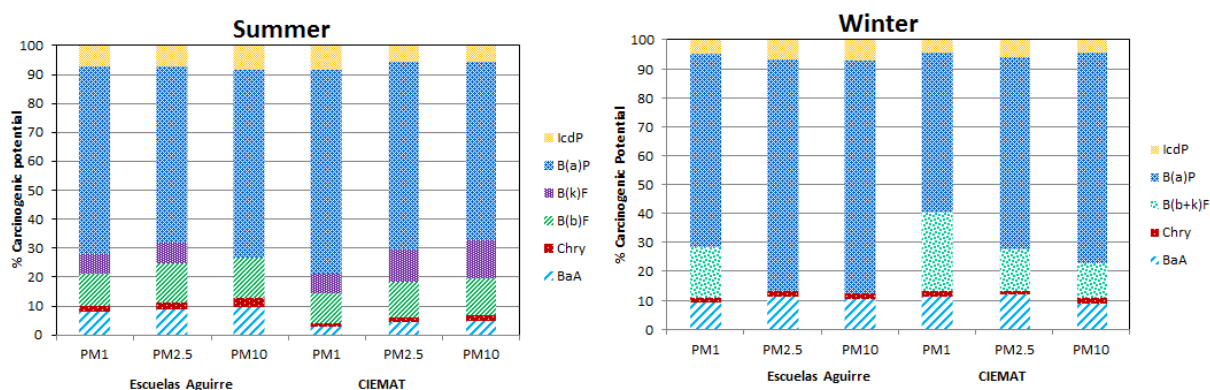


Figura 3.27. Concentrações médias equivalentes do benzo[a]pireno (a) e % do potencial carcinogénico dos vários PAHs no verão e no invernos em ambos os locais de amostragem (b).

O risco de carcinogenicidade total é ilustrado na Figura 3.28. O risco cancerígeno para as pessoas expostas ao ar, em Escuelas Aguirre é maior do que no CIEMAT, em ambas as estações do ano, excetuando as frações PM_{2,5} e PM₁₀ no verão. Riscos de 1×10^{-4} (0,0001 ou um em 10 000 pessoas) a 1×10^{-6} (0,000001 ou um em um milhão de pessoas) são geralmente considerados aceitáveis pela USEPA. Normalmente, acima deste intervalo (um risco de cancro de 10^{-4}) considera-se necessária a implementação de algumas ações para reduzir o risco.

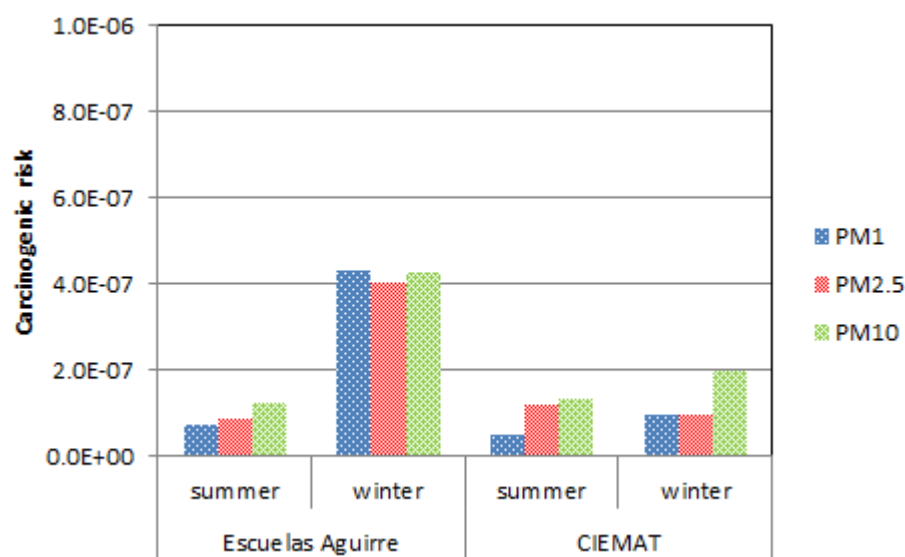


Figura 3.28. Risco carcinogénico em ambos os locais de amostragem, no verão e inverno, para o PM₁₀, PM_{2,5} e PM₁.

A Figura 3.29 exibe os rácios tráfego/fundo urbano de concentrações médias de PAHs do PM₁₀, PM_{2,5} e PM₁, que permitem analisar com mais detalhe, o possível transporte de emissões do tráfego para o fundo urbano. Os rácios de inverno foram maiores do que no verão nas três frações granulométricas. O Flu e o Pyr foram os PAHs que apresentaram os maiores rácios em ambas as estações do ano. Estes compostos são PAHs intermedios (com quatro anéis) geralmente distribuídos entre as fases gasosa e particulada (Srogi, 2007). Os PAHs com pesos moleculares mais elevados (5-6 anéis) encontram-se normalmente na fase particulada. Ao contrário do que foi observado por Slezakova et al. (2010), os PAHs das amostras de Madrid não mostraram diferenças significativas entre o local de tráfego e o fundo urbano, especialmente para compostos com 5-6 anéis. No verão, a média das razões tráfego/fundo urbano para todos os compostos analisados variou de 0,99 a 4,7 para PM₁, de 0,67 a 1,2 para PM_{2,5} e de 0,81 a 1,6 para PM₁₀. As razões tráfego/fundo urbano para o BaA, BbF, BkF, BaP, DBA, BghiP e IcdP foram ligeiramente superiores para o PM₁ em relação aos de PM_{2,5} e PM₁₀, sugerindo que os PAHs com pesos moleculares mais elevados tendem a estar presentes principalmente nas partículas mais finas (Slezakova et al., 2010; Thongsanit et al., 2003). No inverno, os rácios tráfego/fundo urbano variaram entre 3,7 e 5,9 para o PM₁ e de 2,4 a 5,8 para o PM_{2,5} e PM₁₀, mostrando que existem poucas diferenças entre os tamanhos de partículas.

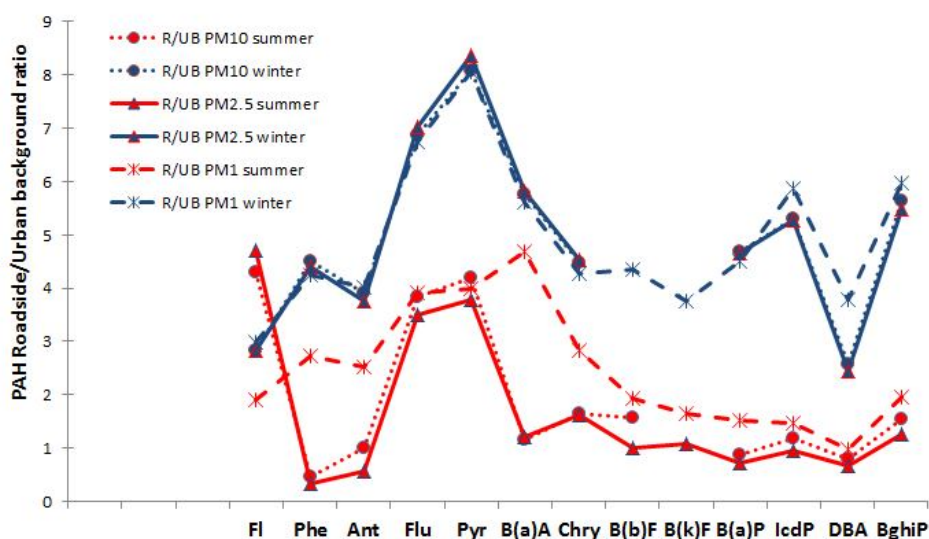


Figura 3.29. Rácios tráfego/fundo urbano para os PAHs associados ao PM₁₀, PM_{2,5} e PM₁.

Os índices de diagnóstico de PAHs são indicadores das suas fontes (Tabela 3.13). A razão BghiP/BaP no intervalo 0,3-0,8 indica a influência de fontes relacionadas com o tráfego (Callén et al., 2012; Nielsen, 1996; Rehwagen et al., 2005). Neste intervalo, os valores até 0,4 podem ser indicadores de veículos com motor a gasolina, enquanto os equipados com motor diesel têm maiores razões (Simcik et al., 1999). No verão, nas Escuelas Aguirre, essa proporção foi duas vezes maior do que no CIEMAT, para o PM_{2,5} e PM₁₀ e semelhantes para o PM₁. No inverno, os valores foram semelhantes em ambos os locais de amostragem. As frações de PM de tráfego exibiram índices semelhantes a outros estudos (Kakimoto et al., 2002; Slezakova et al., 2010) e confirmaram que as emissões de tráfego foram a principal fonte destes PAHs para as partículas. Grimmer et al. (1983) avaliaram a relação BghiP/(IcdP + BghiP) para distinguir as emissões a partir de diferentes fontes, indicando que 0,18 é associado às emissões de gasolina, 0,37 às emissões de diesel e 0,56 às emissões de carvão. O valor obtido sugere que a contribuição das emissões de veículos, especialmente a diesel, foi consideravelmente mais elevada no verão, enquanto no inverno as emissões de carvão eram a fonte dominante destes PAHs. O IcdP tem sido associado às emissões de veículos a diesel e a gasolina (Ravindra et al., 2008; Riddle et al., 2007). Usando a relação IcdP/BghiP, que ajuda a distinguir entre veículos com motor diesel (1) e a gasolina (0,4) (Caricchia et al., 1999), parece que a influência de motores diesel foi a predominante. A influência do tipo de combustível (diesel vs gasolina) também pode ser avaliada pela relação BaA/(BaA + Chry). Esta relação apresentou valores no intervalo 0,2-0,4, sugerindo alguma influência de

emissões de diesel (Hernández et al., 2013 ; Kavouras et al., 2001; Oliveira et al., 2011), o que é consistente com o domínio de motores a diesel em circulação. A relação BbF/BkF confirma essa interpretação, visto que os valores obtidos ($> 0,5$) têm sido descritos como típicos das emissões de diesel (Lee et al., 2004; Pandey et al., 1999; Park et al., 2002). Outra razão de diagnóstico, Flu/(Flu + Pyr), também reflete a influência das emissões automóveis. Independentemente do local de amostragem e da estação do ano, este índice apresentou valores entre 0,5 e 0,6 para todas as frações granulométricas, de acordo com os valores característicos referidos na literatura para emissões de veículos (Oliveira et al., 2011; Rogge et al., 1993b; Saarnio et al., 2008). A relação Phe/(Phe + Ant) apresentaram valores superiores a 0,7, os quais têm sido apontados como característicos de contribuições de óleos lubrificantes e combustíveis fósseis (Alves et al., 2001). Os resultados obtidos para a relação Pyr/BaP permitem avaliar as influências do diesel e da gasolina. Segundo, Ravindra et al. (2008), razões Pyr/BaP próximas da unidade são características da influência da gasolina, enquanto os valores de cerca de 10 são típicos das emissões de motores diesel. Assim, os valores encontrados para essa relação (valores no intervalo 3-5 no tráfego e cerca de 2 no fundo urbano) indicam uma maior contribuição das emissões dos motores a gasolina, o que não corrobora as conclusões gerais retiradas da análise de outros índices que indicaram o predomínio de emissões de motorizações a diesel. De facto os veículos a diesel predominam na cidade de Madrid. A tendência de crescimento do número deste tipo de veículos é também observada na área metropolitana (Ayuntamiento, 2010) e também a nível nacional.

Tabela 3.13. Índices de diagnóstico de PAHs.

Estação do ano	Local	Fração	IcdP/(BghiP+IcdP)	Flu/(Flu+Pyr)	BghiP/BaP	Phe/(Phe+Ant)	BaA/(BaA+Chry)	BbF/BkF	Pyr/BaP
Verão	Tráfego	PM ₁	0,16±0,13	0,42±0,17	2,0±0,56	0,46±0,40	0,28±0,084	1,9±0,84	4,3±2,8
		PM _{2,5}	0,32±0,31	0,58±0,25	2,6±2,6	0,91±0,094	0,25±0,063	2,3±2,3	5,0±4,2
		PM ₁₀	0,29±0,15	0,61±0,25	2,3±0,43	0,92±0,12	0,17±0,012	---	3,7±3,3
	Fundo urbano	PM ₁	0,27±0,18	0,44±0,058	1,7±0,51	0,40±0,45	0,18±0,11	1,6±0,69	1,8±1,4
		PM _{2,5}	---	0,50±0,11	1,4±0,35	0,84±0,29	0,24±0,032	2,0±1,0	1,8±1,5
		PM ₁₀	---	0,53±0,17	1,2±0,31	0,89±0,16	0,23±0,051	1,4±0,97	1,9±2,0
Inverno	Tráfego	PM ₁	0,43±0,059	0,46±0,028	1,2±0,64	0,91±0,026	0,38±0,051	1,2±0,40	4,6±3,4
		PM _{2,5}	0,43±0,051	0,46±0,025	1,2±0,63	0,90±0,025	0,38±0,052	---	4,5±3,2
		PM ₁₀	0,49±0,0072	0,46±0,025	1,4±0,68	0,91±0,36	0,38±0,053	---	3,4±1,4
	Fundo urbano	PM ₁	0,51±0,21	0,53±0,039	1,1±0,80	0,81±0,17	0,33±0,040	0,95±0,32	2,0±1,5
		PM _{2,5}	0,46±0,20	0,53±0,039	1,5±1,0	0,75±0,18	0,34±0,036	---	1,9±1,5
		PM ₁₀	0,41±0,071	0,55±0,12	0,83±0,13	0,83±0,31	0,28±0,13	---	2,4±0,75

A razão entre a soma das concentrações de nove PAHs não-alquilados (fluoranteno, pireno, benzo[a]antraceno, criseno, benzo[fluor]antenos, benzo[e]pireno, benzo[a]pireno, indeno[1,2,3-cd]pireno e benzo[ghi]perileno) e a concentração total de PAHs (CPAHs/TPAHs) tem sido frequentemente utilizada como um parâmetro de diagnóstico para avaliar a emissão de PAHs a partir de fontes de combustão estacionárias (Gogou et al., 1996; Takada et al., 1990). Os valores deste rácio foram 0,89 e 0,92 no verão e inverno, respetivamente, no tráfego, e de 0,86 e 0,89 no fundo urbano, para a fração PM_{10} . As outras frações apresentaram valores mais baixos, mas também maiores no inverno do que no verão. Os altos valores observados sugerem que uma grande parte dos PAHs é proveniente de fontes de combustão, tais como o tráfego (queima de combustíveis) e, no inverno, do aquecimento doméstico.

3.4.6.4. Álcoois

Os *n*-alcanóis variaram entre C_{12} e C_{30} no verão e entre C_{12} e C_{22} no inverno, com uma forte predominância de número de carbonos pares, característica de um grande *input* de ceras vegetais. Os homólogos $<C_{20}$ não são os principais constituintes das ceras vegetais, mas provenientes de fontes microbiológicas (Alves et al., 2001). Os álcoois apresentaram concentrações mais elevadas durante o verão (Figura 3.14), refletindo uma maior contribuição biogénica durante os meses mais quentes. Todas as amostras foram caracterizadas por um valor de CPI superior a 3, indicando uma origem definitivamente biogénica. A percentagem da contribuição de ceras vegetais para os álcoois foi de 77, 74 e 76% em PM_{10} , $PM_{10-2.5}$ e $PM_{2.5-10}$ no verão, e 65, 59 e 68% no inverno, no tráfego, o que denota uma predominância das ceras vegetais em relação aos resíduos de petróleo, em ambas as estações do ano. As menores concentrações de *n*-álcoois associados aos combustíveis fósseis ocorreram no verão. A elevada atividade biológica no verão contribuiu para uma supremacia de homólogos de origem natural e para o registo de concentrações mais elevadas nesta estação do ano.

3.4.6.5. Ácidos

Os ácidos gordos são emitidos para a atmosfera por fontes biogénicas e antropogénicas. Nas amostras analisadas representaram o principal grupo de compostos extraíveis com solventes presentes em todos os tamanhos de partículas (Figura 3.14). Os ácidos *n*-alcanóicos de C_{21} a C_{32} são predominantemente originados nas ceras epicuticulares das plantas vasculares enquanto os $<C_{20}$ são provenientes de várias fontes, tais como, microrganismos, emissões da confeção de alimentos, assim como, emissões de fontes de queima de combustíveis fósseis. As concentrações foram maiores no verão que no inverno, para todas as frações granulométricas, em ambos os locais de amostragem. Esta variação sazonal não está de acordo com os dados publicados por Pindado et al. (2009) numa área rural de Madrid ou por Huang et al. (2006) numa atmosfera urbana de Beijing para o $PM_{2.5}$. Pelo contrário, em aerossóis urbanos de Philadelphia (Li e Yu, 2005) e de Hong Kong (Zheng et al., 2000) foram encontrados padrões idênticos. No verão, os elevados níveis de ácidos *n*-alcanóicos nestas cidades foram relacionados com a presença de forte atividade microbiana causada por altas temperaturas e pela humidade. Um *input* microbiano mais forte no verão é corroborado mais genericamente pelo elevado $CPI_{\text{bacteriano, algas}}$ em comparação com valores baixos no inverno. A diferença pode ser atribuída às condições climáticas pouco comuns, durante o período de amostragem de verão, com um clima muito quente. Da mesma forma que os álcoois, os valores globais do CPI refletem uma forte predominância de compostos homólogos com números par de carbonos, característico de *inputs* de ceras vegetais ou outras fontes biogénicas.

Dois ácidos alcenóicos, ácido oleico ($C_{18:1}$, ácido monoinsaturado) e linoleico ($C_{18:2}$, ácido di-insaturado), foram também detetados. Estes compostos podem ser emitidos por fontes diferentes, mas as emissões de cozinhados são as mais importantes. Ambos são muito reativos (He et al., 2006a; Tsapakis et al., 2002). As baixas proporções de $C_{18:0}/C_{18:1}$ obtidas refletem um fraco processamento atmosférico dos componentes insaturados (ozonólise). A razão $C_{18:0}/C_{16:0}$ tem sido utilizada como uma ferramenta para a avaliação qualitativa da origem destes ácidos. Foram obtidos valores entre 0,25 e 0,5 no tráfego, em ambas as estações do ano, exceto para o PM_1 ($C_{18:0}/C_{16:0} = 1$) no verão. Os valores obtidos estão dentro do intervalo sugerido as emissões de automóveis e camiões a diesel. Na atmosfera de fundo urbano foram registados valores entre 0,25 e 0,5 para o $PM_{1-2.5}$, enquanto proporções no intervalo 0,5-1 foram obtidas para as frações

grosseiras e PM_{10} . Estes valores são típicos da poeira das estradas pavimentadas e não pavimentadas (Rogge et al., 2006).

É de notar que diversos constituintes do aerossol orgânico secundário (SOA), tais como os ácidos pinónico, norpinónico e pínico, foram também identificados. Estes compostos são produtos da oxidação do α -pineno. No entanto, não foram encontradas correlações significativas entre estes constituintes secundários e o O_3 ou o NO_x , sugerindo a possibilidade de existirem distintos processos de formação. O ácido azeláico, que deriva da ozonólise de ácidos gordos insaturados ($C_{18:1}$ e $C_{18:2}$) (Wang et al., 2002) também foi identificado. As maiores concentrações foram encontradas no verão nas frações mais grosseiras, de acordo com a maior reatividade atmosférica durante a estação quente.

3.4.7. Elementos e fatores de enriquecimento

Nas Tabelas 3.14 e 3.15 são apresentadas as frações de massa de cada elemento por massa de PM_{10} (ppm (massa/massa)) para excluir os efeitos de diluição. Também é mostrada a distribuição percentual em massa de cada uma das espécies químicas por tamanho de PM. As pastilhas dos travões usadas em Espanha parecem conter grandes quantidades de Cu (Amato et al., 2009b), o que pode justificar as elevadas concentrações encontradas nas Escuelas Aguirre. Outros elementos como o Mn e o Mo, no verão, e, além destes, o Cr, Pb e Ti, no inverno, também apresentaram elevadas concentrações. As concentrações dos elementos encontradas nas Escuelas Aguirre foram semelhantes aos níveis registados em estudos anteriores para o mesmo local (Salvador et al., 2004).

Tabela 3.14. Concentração média e valores de desvio padrão dos diferentes elementos no PM₁₀, em ppm (w/w de PM₁₀) e percentagem mássica das espécies químicas individuais, para as distintas granulometrias nos dois locais de amostragem no verão.

Escuelas Aguirre – Tráfego					CIEMAT – Fundo urbano			
	PM ₁₀ ppm	PM _{2,5-10} %	PM _{1-2,5} %	PM ₁ %	PM ₁₀ ppm	PM _{2,5-10} %	PM _{1-2,5} %	PM ₁ %
As					13 ± 6,4	21 ± 10	45 ± 7,5	34 ± 9,4
Ba					6532 ± 4309	77 ± 24	23 ± 24	--
Bi	13 ± 3,3	42 ± 5,0	41 ± 5,3	17 ± 8,5	6,8 ± 4,8	36 ± 8,8	42 ± 14	24 ± 9,1
Cd	2,6 ± 1,0	33 ± 13	33 ± 11	34 ± 15	2,4 ± 0,85	29 ± 25	62 ± 24	12 ± 9,1
Ce	28 ± 10	25 ± 6,2	40 ± 8,2	35 ± 12	20 ± 7,9	31 ± 7,1	54 ± 17	17 ± 16
Co	10 ± 6,6	11 ± 4,3	13 ± 2,0	77 ± 5,5	7,3 ± 2,8	41 ± 23	21 ± 12	40 ± 19
Cr					1160 ± 1947	68 ± 16	32 ± 16	--
Cs	6,2 ± 3,0	19 ± 13	23 ± 19	58 ± 25	9,5 ± 4,3	84 ± 4,6	10 ± 5,0	9,3 ± 6,3
Cu	1749 ± 409	45 ± 3,4	39 ± 6,5	16 ± 7,9	779 ± 450	21 ± 9	69 ± 20	12 ± 9,7
Gd	5,2 ± 2,0	37 ± 12	45 ± 13	18 ± 9,8	6,5 ± 2,6	31 ± 19	45 ± 22	25 ± 17
Ge	32 ± 17	13 ± 9,9	21 ± 9,2	67 ± 13	26 ± 13	31 ± 15	38 ± 14	33 ± 13
La	28 ± 16	29 ± 15	31 ± 6,2	41 ± 14	15 ± 6,2	27 ± 23	70 ± 22	3,8 ± 2,8
Li	15 ± 9,2	30 ± 5,4	35 ± 4,6	35 ± 3,6	29 ± 18	37 ± 12	29 ± 13	36 ± 14
Mn	485 ± 218	26 ± 10	32 ± 12	42 ± 24	166 ± 82	44 ± 9,4	56 ± 9,4	0,21 ± 0,20
Mo	779 ± 482	16 ± 14	35 ± 21	49 ± 27	870 ± 309	27 ± 24	30 ± 15	47 ± 13
Nb					1,5 ± 1,0	52 ± 13	48 ± 13	--
Ni	168 ± 87	39 ± 12	17 ± 13	44 ± 16	66 ± 43	49 ± 23	45 ± 21	6,3 ± 6,2
Pb	156 ± 104	30 ± 24	39 ± 19	31 ± 16	2 ± 3	17 ± 12	41 ± 15	45 ± 17
Rb	52 ± 13	38 ± 9,1	38 ± 7,3	25 ± 14	46 ± 16	45 ± 17	45 ± 16	13 ± 9,4
Sb	102 ± 29	44 ± 7,9	39 ± 7,9	17 ± 10	34 ± 18	39 ± 12	56 ± 12	9,2 ± 6,6
Sc					1,2 ± 1,5	51 ± 8,2	49 ± 8,2	--
Sm	5,2 ± 3,5	44 ± 18	38 ± 16	19 ± 10	11 ± 4,2	65 ± 19	28 ± 10	8,6 ± 4,6
Sn	128 ± 42	43 ± 10	39 ± 7,5	18 ± 7,3				
Sr	184 ± 79	31 ± 8,7	38 ± 8,1	31 ± 14				
Ti					606 ± 336	96 ± 3,8	2,6 ± 1,0	--
V					24 ± 12	28 ± 11	72 ± 11	--
Zn	1143 ± 464	45 ± 13	34 ± 13	21 ± 12	944 ± 907	61 ± 18	36 ± 17	5,6 ± 3,5
Zr	61 ± 38	33 ± 21	27 ± 21	40 ± 27	5843 ± 5080	0,30 ± 0,33	100 ± 0,30	0,17 ± 0,25

Tabela 3.15. Concentração média e valores de desvio padrão dos diferentes elementos no PM₁₀, em ppm (w/w de PM₁₀) e percentagem mássica das espécies químicas individuais, para as distintas granulometrias nos dois locais de amostragem no inverno.

	Escuelas Aguirre – Tráfego				CIEMAT – Fundo urbano			
	PM ₁₀ ppm	PM _{2,5-10} %	PM _{1-2,5} %	PM ₁ %	PM ₁₀ ppm	PM _{2,5-10} %	PM _{1-2,5} %	PM ₁ %
As	96 ± 49	20 ± 11	11 ± 13	69 ± 18	43 ± 25	10 ± 7,5	14 ± 6,3	75 ± 9,8
Ba	624 ± 202	37 ± 10	36 ± 10	28 ± 15				
Ce	12 ± 4,9	33 ± 18	18 ± 12	49 ± 17				
Co	9,2 ± 3,1	36 ± 15	15 ± 7,9	49 ± 17				
Cr	909 ± 477	18 ± 14	18 ± 17	64 ± 21				
Cu	2132 ± 593	27 ± 10	35 ± 9,5	38 ± 14	2316 ± 1124	23 ± 16	31 ± 12	46 ± 18
Gd	3,8 ± 0,94	29 ± 6,9	19 ± 5,3	52 ± 5,7	18 ± 6,5	19 ± 7,6	45 ± 15	35 ± 11
La	10 ± 4,7	19 ± 11	15 ± 13	66 ± 18	21 ± 15	14 ± 13	20 ± 15	66 ± 19
Mn	286 ± 134	37 ± 11	35 ± 7,7	29 ± 16	359 ± 186	30 ± 20	18 ± 18	52 ± 24
Mo	798 ± 234	5,9 ± 8,4	15 ± 4,9	79 ± 9,2				
Nd	5,2 ± 3,5	33 ± 14	17 ± 11	50 ± 17				
Ni	316 ± 283	19 ± 26	20 ± 23	65 ± 31				
Pb	1355 ± 1075	20 ± 21	8,4 ± 13	72 ± 26				
Rb	30 ± 13	32 ± 21	20 ± 10	49 ± 22	94 ± 46	11 ± 8,4	14 ± 15	75 ± 16
Sb	185 ± 48	51 ± 8,9	28 ± 5,6	22 ± 8,1	90 ± 60	25 ± 11	31 ± 14	43 ± 21
Sm	10 ± 5,8	18 ± 7,6	22 ± 7,8	61 ± 14				
Sn	250 ± 62	54 ± 11	27 ± 6,6	20 ± 8,5	177 ± 75	22 ± 13	16 ± 9,7	61 ± 17
Sr	104 ± 33	29 ± 13	26 ± 10	46 ± 16	475 ± 168	10 ± 8,5	4,3 ± 3,7	86 ± 10
Th	13 ± 3,3	24 ± 16	43 ± 11	34 ± 10	31 ± 14	37 ± 20	6,9 ± 3,8	56 ± 19
Ti	1557 ± 532	18 ± 12	15 ± 6,6	68 ± 17				
U	2,8 ± 1,5	37 ± 17	17 ± 7,9	47 ± 16	32 ± 17	3,0 ± 2,5	4,9 ± 2,0	92 ± 2,9
V	57 ± 20	18 ± 18	9,1 ± 6,0	73 ± 18	134 ± 54	46 ± 18	7,9 ± 3,4	46 ± 17
W	15 ± 11	23 ± 22	5,8 ± 3,5	71 ± 22	22 ± 14	30 ± 22	14 ± 8,6	59 ± 24
Y					24 ± 13	24 ± 11	15 ± 10	61 ± 13
Zn	7592 ± 2298	3,7 ± 2,5	9,1 ± 8,4	88 ± 9,2	2280 ± 1234	17 ± 9,2	16 ± 14	68 ± 16

O balanço mássico foi verificado para todos os compostos analisados e para os elementos. Elementos vestigiais, tais como, o Ti, Co, La, Sm e Mn, foram assumidos na forma de óxidos e as suas concentrações foram multiplicadas pelos fatores correspondentes, para ter em conta a massa de oxigénio (Almeida et al., 2006a); para explicar a massa de hidrogénio e oxigénio não medido na matéria orgânica (OM), a concentração OM foi expressa como $1,4 \times OC$ nas Escuelas Aguirre e $1,6 \times OC$ para as amostras do CIEMAT (Harrison et al., 2003; Puxbaum et al., 2004; Temesi et al., 2001). A soma dos constituintes analisados no aerossol de Madrid corresponde a 40-45% da massa ponderada de PM_{10} em ambos os locais e períodos de amostragem (43-50% para o $PM_{2,5}$ e 40-50% para o PM_1). A baixa percentagem deve-se ao facto de elementos importantes, como o Fe, Al, Ca e Si, não terem sido analisados. Se estes elementos forem considerados como óxidos, poderiam adicionar mais de 30 e 20% à massa analisada do PM_{10} no verão e no inverno, respetivamente (17 e 15% para $PM_{2,5}$), tendo em conta os valores medidos anteriormente nas Escuelas Aguirre por Salvador et al. (2004). Assim, o balanço mássico seria semelhante aos valores obtidos noutros estudos (60-90%, Harrison et al. (2003)). A fração mássica remanescente é geralmente atribuída à água adsorvida, que não é removida no ambiente de baixa humidade da sala de pesagem.

Moreno et al. (2013) confirmaram que a estação de monitorização de Escuela Aguirre representa um exemplo clássico de poluição de tráfego, dominado por um duplo pico para PM, NOx e CO associado às horas de ponta, quer de manhã, quer à noite. Mostraram também que, neste local, o PM_{10} no inverno tem um baixo rácio V/Rb (1,1) e La/Ce (0,35). Os valores agora obtidos de 1,9 e 0,83, para os rácios V/Rb e La/Ce, respetivamente, confirmam que não há influência das emissões resultantes da combustão de hidrocarbonetos pesados e de refinarias com conversores catalíticos, ao contrário do registado em várias cidades mais contaminadas industrialmente. Além disso, o rácio La/Ce é suficientemente baixo, indicando um enriquecimento pouco expressivo em Ce com origem crustal. Os valores obtidos para as diferentes frações do rácio La/Ce foram maiores do que os obtidos no túnel do Marquês de Pombal e não se verifica uma diminuição do rácio do $PM_{2,5-10}$ para o PM_1 . Na atmosfera de Madrid, contaminada pelas emissões do tráfego, existem quantidades anómalas de Ce no PM_{10} e devido à ausência de fontes industriais destes elementos, Moreno et al. (2013) concluíram que o Ce pode ser um marcador útil para as emissões do tráfego. Moreno et al. (2013) também mostraram a ligação direta entre o fluxo de tráfego e as concentrações dos principais traçadores, com picos de Zn, Cu, Cr e Fe a coincidirem com as de horas de ponta.

Numa tentativa de quantificar a contribuição direta das emissões do tráfego rodoviário para as massas dos distintos constituintes químicos detetados no aerossol atmosférico, seguiu-se a metodologia proposta por Lenschow et al. (2001). Esta metodologia assenta no pressuposto de que a diferença entre a massa do PM numa estação de monitorização junto à estrada (R) e numa estação de fundo urbano (UB) pode ser atribuída ao tráfego adjacente. Assim, o fator de enriquecimento das emissões frescas junto à estrada (EF), expresso em percentagem mássica, foi definido como:

$$EF_i(\%) = \frac{x_i^R - x_i^{UB}}{x_i^R} \times 100 \quad (3.9)$$

onde i é um componente químico variável, x é a concentração do componente i e R e UB são os locais de amostragem junto à estrada e de fundo urbano, respetivamente, nos quais as concentrações do componente i foram medidas.

Os fatores de enriquecimento obtidos no período de inverno, para as três frações encontram-se na Figura 3.30. Os EFs obtidos para os traçadores de emissões automóveis como o Mn, Cu, e Sb foram maiores no $PM_{1-2,5}$, com valores entre 49-65 %. Os enriquecimentos do EC foram de 65, 47 e 72% no PM_1 , $PM_{1-2,5}$ e $PM_{2,5-10}$, respetivamente, enquanto os do OC foram muito semelhantes nas três frações 63-65%.

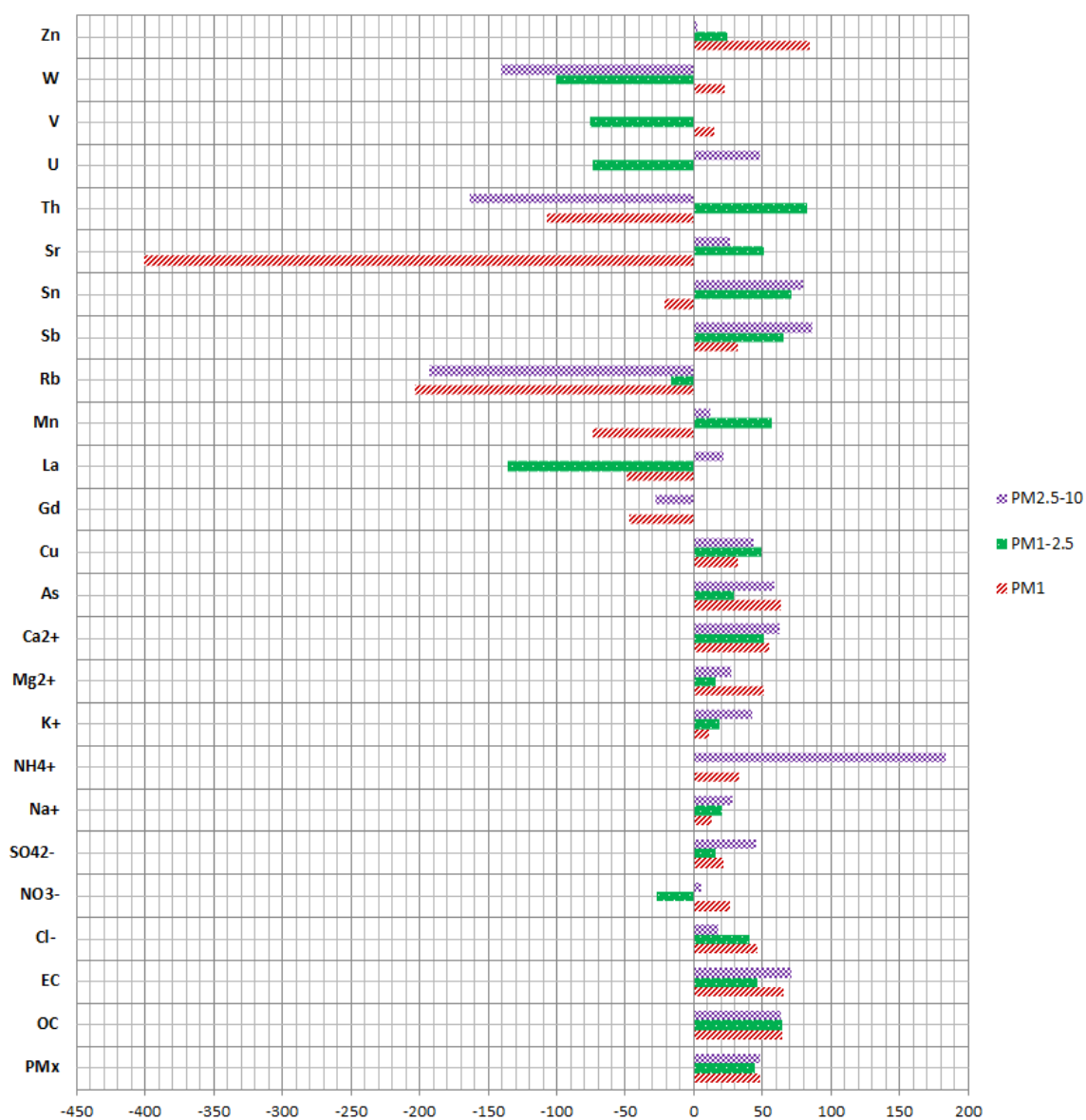


Figura 3.30. Fator de enriquecimento (%) para os vários constituintes químicos observados junto à para as três frações de tamanho, no inverno.

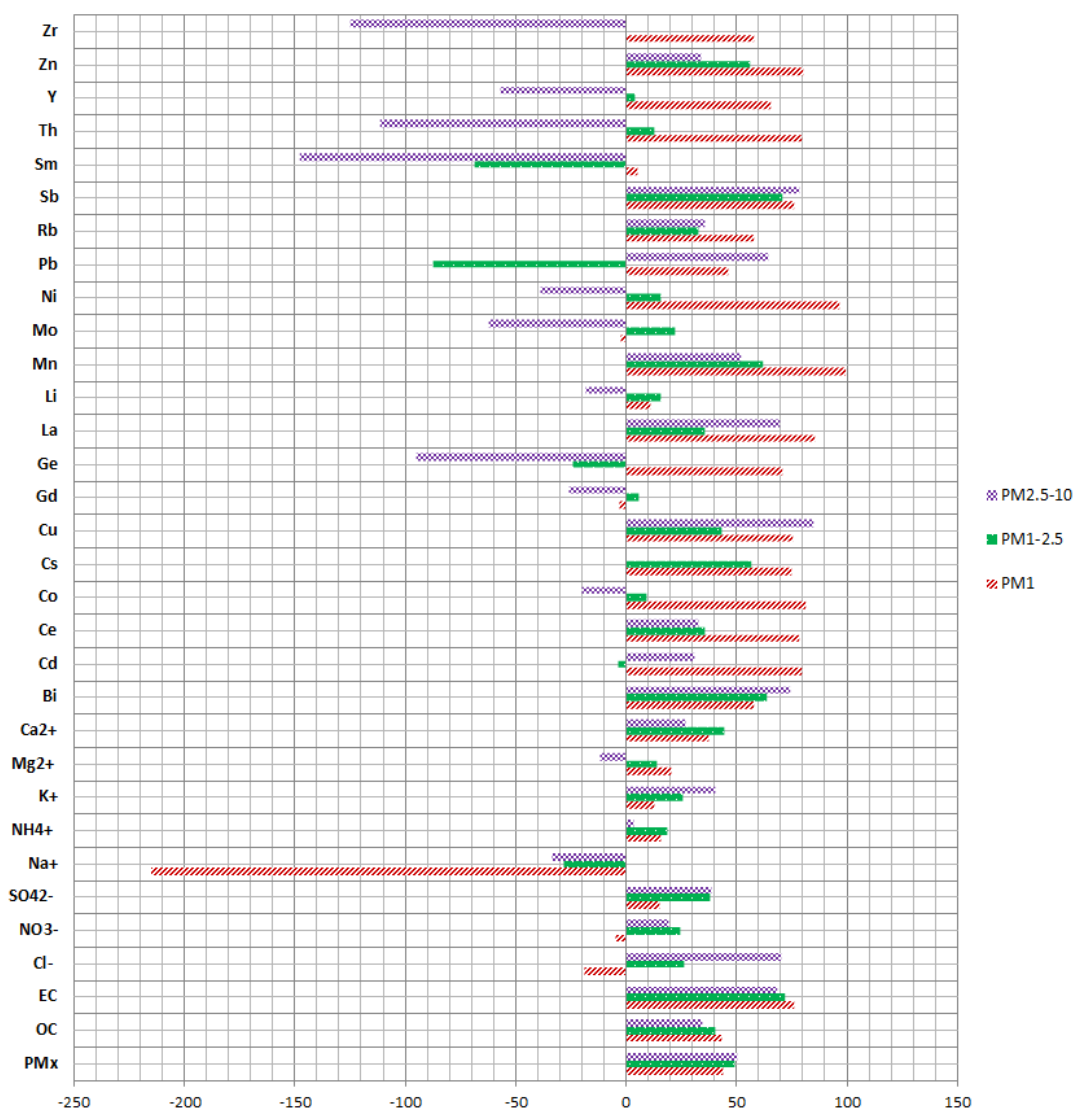


Figura 3.31. Fator de enriquecimento (%) para os vários constituintes químicos observados junto à para as três frações de tamanho, no verão.

Os maiores enriquecimentos no verão ocorreram no PM₁ (Figura 3.31), com EFs $\geq 80\%$ para os traçadores de emissões automóveis (Mn, Ni, Cu, Zn, Cd, Sb e Co). Os elementos minerais que resultam da ressuspensão do pó da estrada, como o Sr e o La obtiveram um EF de 100 e 85%, respetivamente, enquanto os valores obtidos para Ca²⁺ e o Sm foram de 40 e 30%. De acordo com a observação do Amato et al. (2011b) em Barcelona também se verificou uma considerável diferença entre os enriquecimentos de EC e OC. O EC, constituinte particulado primário, mostrou enriquecimentos de 76, 72 e 69% no PM₁, PM_{1-2.5} e PM_{2.5-10}, respetivamente. O outro constituinte carbonáceo (OC), que pode ser primário ou secundário, apresentou menores enriquecimentos (43, 40 e 35%) do que os observados para o EC. Tal como em Madrid, Amato et al. (2011b)

também obteve em Barcelona diferenças significativas entre os fatores de enriquecimentos para o EC e o OC. Na capital espanhola, apenas 5 constituintes apresentaram enriquecimentos superiores a 50% na fração $PM_{1-2,5}$ (Mn 62%, Zn 56%, Sb 71%, Cs 57% e Bi 64%). Os enriquecimentos registados para os traçadores de emissões de tráfego e de matéria mineral na fração $PM_{2,5-10}$ foram inferiores aos observados para o PM_1 . No inverno, os maiores enriquecimentos ocorreram no $PM_{2,5-10}$, com o Sn e o Sb a atingirem valores de EF superiores a 80%. Para muitos dos elementos não foi observado enriquecimento durante este período, ou seja, as emissões frescas junto à estrada parecem não sofrer a adição de quaisquer contaminações regionais.

A análise de incrementos de concentração de elementos e componentes específicos, dos locais de tráfego relativamente ao fundo urbano, permite a determinação de rácios que podem ser característicos das emissões do tráfego rodoviário e usados em estudos de distribuição de fontes. A razão entre elementos que reflete a contribuição direta das emissões junto à estrada foi determinada do seguinte modo:

$$IncrementoUrbano = \frac{R_x - UB_x}{R_y - UB_y} \quad (3.10)$$

onde o X e o Y são os elementos.

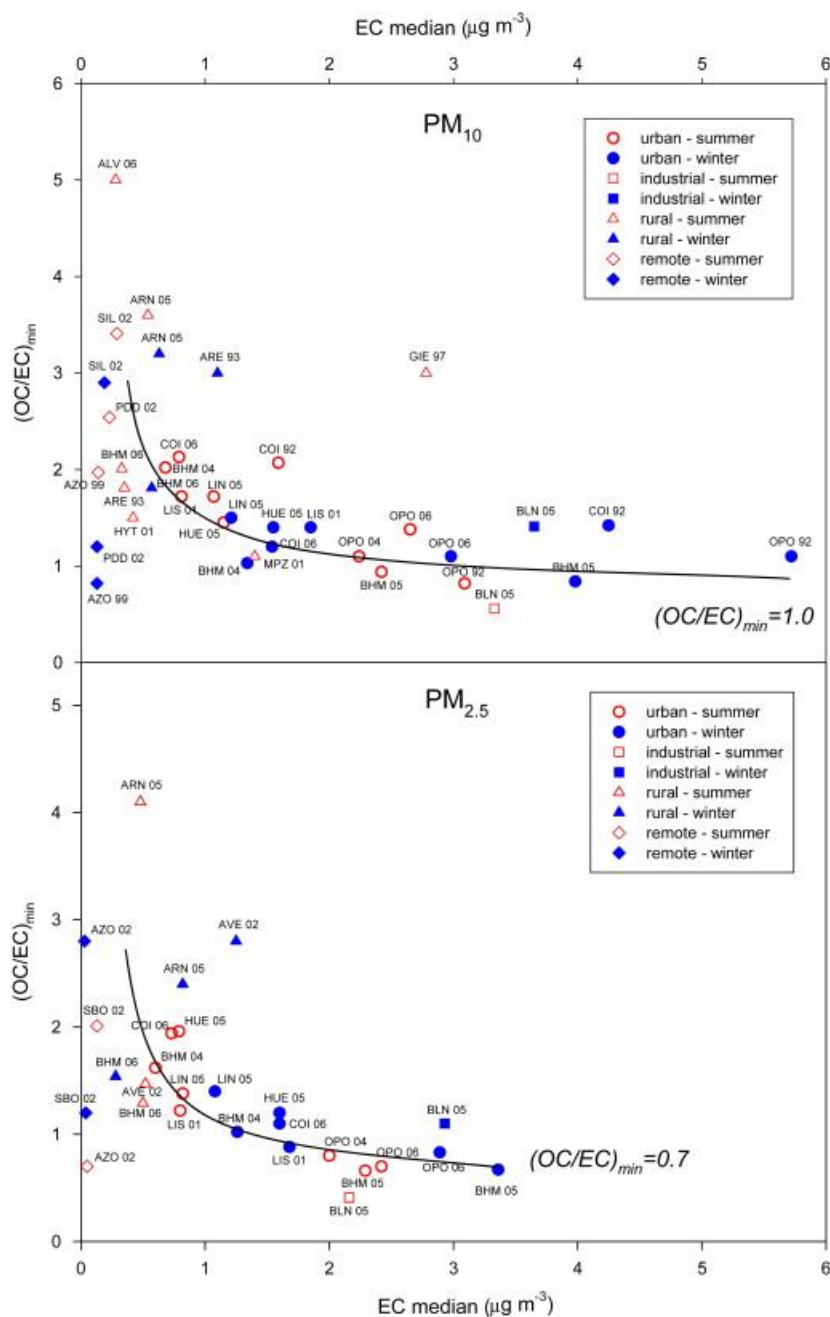
Amato et al. (2011b) obtiveram rácios semelhantes para incrementos de beira de estrada e urbanos entre elementos como o Cu, Sb, Sn e Fe, confirmando assim a capacidade destes índices para representar emissões do tráfego rodoviário. Os valores para os incrementos urbanos, destes rácios encontram-se na Tabela 3.16. Com exceção da fração grosseira, verifica-se que estes rácios não são nem dependentes da fração de tamanho, nem da estação do ano. Os valores obtidos para o PM_{10} foram maiores no verão que no inverno. As razões Cu/Sb e Cu/Sn obtidos no inverno são semelhantes às obtidas no túnel do Marquês, indicando que no verão existem outras fontes de Cu. A razão Cu/Sb que é característica do desgaste dos travões também foi maior que os valores encontrados na literatura (Pant e Harrison, 2013). Estas diferenças podem ser atribuídas a diferentes composições das pastilhas dos travões e à contribuição de Cu e Sb de outras fontes.

Tabela 3.16. Índices de incrementos urbanos para as diferentes frações, no verão e no inverno.

	Incrementos Urbanos (tráfego vs fundo urbano)							
	PM_{2,5-10}		PM_{1-2,5}		PM₁		PM₁₀	
	Verão	Inverno	Verão	Inverno	Verão	Inverno	Verão	Inverno
Cu/Sb	20 ± 4,9	4,5 ± 1,6	12 ± 11	12 ± 5,3	11 ± 13	12 ± 20	17 ± 6,2	8,8 ± 5,2
Cu/Sn	20 ± 9,6	3,9 ± 2,9	12 ± 8,8	8,5 ± 3,6	12 ± 10	12 ± 28	14 ± 5,3	8,4 ± 5,7
Sn/Sb	1,1 ± 0,30	1,4 ± 0,58	1,2 ± 0,79	1,3 ± 0,52	1,6 ± 2,2	1,5 ± 2,6	1,4 ± 0,94	1,2 ± 0,73

3.5. Rácios (OC/EC) e processos atmosféricos

Castro et al. (1999) referiram que as amostras com menores índices de OC/EC contêm apenas compostos carbonados quase exclusivamente primários. O rácio mínimo pode ser afetado pelas condições meteorológicas, pelas fontes locais e pelo transporte de longo alcance dos aerossóis.



(ALV – Alvão; ARE – Areão; ARN – Arenosillo (Espanha); AVE – Aveiro; AZO – Açores; BHM - Birmingham (UK); BLN - Bailén (Espanha); COI – Coimbra; GIE – Giesta; HUE – Huelva (Espanha); HYT - Hyytiälä (Finlândia); LIS – Lisboa; LIN - La Línea (Espanha); MAD – Madrid (Espanha); MPZ - Melpitz (Alemanha); OPO – Porto; PDD - Puy de Dôme (França); SOB - Sonnblick (Áustria); SIL – Schauinsland (Alemanha); os números a seguir às abreviaturas dos locais indicam o ano de amostragem)

Fonte: (Pio et al., 2011)

Figura 3.32. Rácios $(OC/EC)_{min}$ encontrados em áreas urbanas, industriais, rurais e remotas para PM_{10} e $PM_{2.5}$.

A razão OC/EC deve retratar o OC_{ff}/EC_{ff} resultante das emissões da combustão de combustíveis fósseis pelo veículo (ff = fóssil fuel). Os valores no túnel do Marquês de Pombal são claramente inferiores às razões OC/EC mínimas determinadas a partir de campanhas de monitorização ambiental em vários locais (Figura 3.32), incluindo as estações de qualidade do ar impactadas pelo tráfego no centro de Madrid e Lisboa, já abordadas nesta tese.

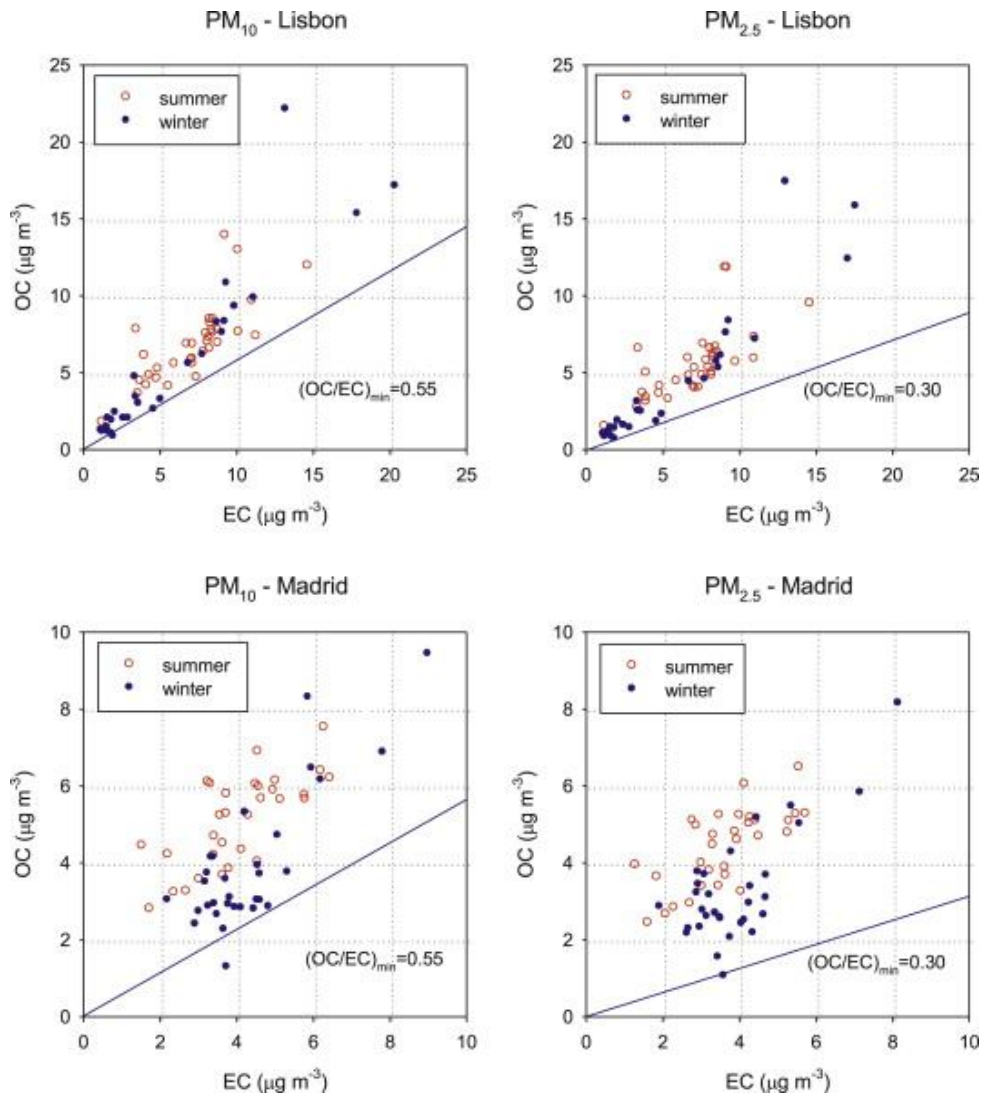


Figura 3.33. Concentrações de OC e EC no PM_{10} e $PM_{2.5}$ de amostras de aerossóis coletadas em locais junto à estrada no centro de Lisboa (Avenida da Liberdade) e centro de Madrid (Escuelas Aguirre).

A Figura 3.33 mostra as concentrações de OC e EC no PM_{10} e $PM_{2.5}$ de amostras de aerossóis coletadas em Lisboa e Madrid, respetivamente. Foram obtidos em ambos os locais, rácios OC/EC menores que os valores típicos de fundo urbano, embora um tanto mais elevados do que no

túnel. Como esperado, devido à variação sazonal da atividade fotoquímica, os índices foram menores no inverno do que no verão. O valor mínimo diminuiu de PM_{10} para $PM_{2,5}$ e foi coincidente nas duas cidades (0,55 para PM_{10} e $PM_{2,5}$ para 0,30), sugerindo uma similaridade de perfis de emissão para as frotas de ambas as capitais. Estes valores, entre os do túnel e os de áreas urbanas de fundo indicam que os rácios $(OC/EC)_{min}$ de atmosferas urbanas de fundo não podem descrever adequadamente as emissões diretas do transporte rodoviário.

Tendência semelhantes, com uma prevalência de OC sobre EC na atmosfera urbana de fundo e uma predominância do EC nas emissões frescas dos veículos, foi também reportada anteriormente para dois locais de Londres por Jones e Harrison (2005) utilizando uma técnica de monitorização do carbono diferente.

Embora as técnicas de medição sofram alterações com o tempo, os rácios de OC/EC mínimos têm sido notavelmente consistente ao longo dos anos, em Birmingham. Amostras de TSP recolhidas no centro desta cidade britânica, em 1993 e 1994, mostraram rácios mínimos de OC/EC de 1,1 inteiramente consistentes com as medições feitas no Porto em 1993 (Castro et al., 1999). As medições efetuadas em amostras de PM_{10} recolhidas em 1999 e 2000 mostraram uma relação OC/EC mínima próximo de 1,0 (Harrison et al., 2006). Um estudo posterior também realizado no centro de Birmingham, em 2004 e 2005, revelou um rácio mínimo OC/EC no PM_{10} de 0,99, Simultaneamente foram recolhidas amostras de $PM_{2,5}$ com um rácio mínimo OC/EC de 0,65 (Harrison e Yin, 2008). No mesmo estudo, foram também coletadas amostras numa área urbana junto à estrada e numa localidade rural a cerca de 20 km a oeste de Birmingham. Estes locais mostraram rácios mínimos OC/EC no $PM_{2,5}$ de 0,40 e 1,83 na área de tráfego e na área rural, altamente consistentes com os dados obtidos em Portugal e Espanha e incluídos na Figura 3.29.

Embora as amostras não tenham sido obtidas simultaneamente nos locais de tráfego e de fundo urbano, os dois conjuntos de dados correspondem a campanhas realizadas durante períodos substanciais de tempo. Harrison e Yin (2008) fizeram uma análise das diferenças entre locais (tráfego e fundo urbano), tendo quantificado os incrementos nas concentrações de tráfego em relação ao fundo urbano. Para os incrementos observados no local junto à estrada, a razão OC/EC foi de 0,37 e 0,38 para o $PM_{2,5}$ e PM_{10} , respetivamente, valores próximos das médias obtidas para o túnel do Marquês em Lisboa (OC/EC de 0,33 para $PM_{2,5}$ e 0,37 para PM_{10}).

Tendo em conta as concentrações de OC e EC obtidas nas campanhas de Madrid e de Lisboa, assim como em campanhas anteriores à realização desta tese, verificou-se que os motivos para as

discrepâncias observadas entre os valores de $(OC/EC)_{\min}$ em atmosferas urbanas de fundo, túneis ou locais junto à estrada não são totalmente claros, podendo ser apontados vários fatores responsáveis.

Processos de adsorção/desadsorção de compostos orgânicos semi-voláteis nos filtros durante a amostragem em locais com diferentes níveis de poluição podem interferir e fornecer uma explicação. Uma outra possibilidade é uma contribuição inexplicada de OC a partir de fontes primárias distintas da combustão de combustíveis fósseis, em atmosferas urbanas, como descrito por Snyder et al. (2010) para cidades industrializadas dos Estados Unidos. Pode haver uma influência de outras fontes primárias, com uma maior razão OC/EC. Apesar da queima de biomassa parecer um candidato óbvio, as emissões desta fonte não afetariam da mesma maneira os resultados obtidos para diversas cidades europeias, o que conduziria a rácios OC/EC geograficamente muito variáveis.

As amostras resultantes de fontes que emitem apenas OC e não EC causariam uma interceção para valores acima de zero quando se aplica o método gráfico e se traça uma linha OC/EC mínima. A interceção gráfica não é observada com a maioria das bases de dados, sobretudo quando estas são obtidas em atmosferas urbanas. Por exemplo, se a reta mínima traçada para o conjunto de dados obtidos passa claramente pela origem, isto sugere a influência de fontes emissoras quer de EC e quer de OC, de tal forma que os incrementos nas concentrações de OC são também acompanhados por aumentos significativos de EC. Robinson et al. (2007) demonstraram que à medida que o aerossol primário de tráfego envelhece na atmosfera, os componentes primários semi-voláteis volatilizam e são oxidados em formas menos voláteis, re-condensando na superfície de partículas pré-existentes. Este processo contribuiu para o aumento da massa do aerossol, mas não da razão OC/EC. No entanto, a atmosfera oxida continuamente VOCs proveniente de outras fontes, que também condensam sobre as partículas em suspensão, aumentando assim a relação OC/EC. Consequentemente, parece provável que o envelhecimento do ar poluído à escala urbana e regional conduz a um aumento da razão OC/EC de uma forma que é consistente entre muitas cidades Europeias. Em consonância com este conceito de formação rápida de OC secundário em ambiente urbano, Plaza et al. (2011) observaram um aumento muito acentuado, após a hora de ponta (em dezenas de minutos a algumas horas), da razão OC/EC durante campanhas de medição de aerossóis realizadas no CIEMAT. As medições foram realizadas, numa base horária com um analisador de carbono semi-contínuo. O aumento da relação OC/EC foi observado ao fim da

manhã e à noite, depois das horas de ponta, o que foi considerado como indicativo de uma produção local importante de OC secundário por processos fotoquímicos e de auto condensação.

Assim, a sequência de medições apresentadas neste trabalho sugere que a razão $(OC/EC)_{min}$ geralmente encontrada em áreas urbanas, a uma distância razoável de fontes de emissão localizadas em estradas e avenidas, presumivelmente inclui uma consistente e importante componente de OC (além do OC da combustão de combustíveis fósseis) de origem secundária. Isto significa que o uso de razões $(OC/EC)_{min}$ para os cálculos da quantificação de fontes pode sobrestimar o OC primário das emissões de veículos e subestimar o OC de outras fontes, tais como a formação secundária. Consequentemente, as razões de OC/EC encontrados em túneis rodoviários parecem ser uma base mais adequada para estimar os rácios OC_{ff}/EC_{ff} em ambientes urbanos. No entanto, é interessante notar a consistência dos valores da razão $(OC/EC)_{min}$ encontrada nas várias atmosferas urbanas de fundo descritos no presente estudo, o que sugere a ocorrência de uma contribuição percentual constante de outras fontes de OC, além das emissões diretas dos veículos, sob condições de baixa atividade fotoquímica.

Na Tabela 3.17 são apresentadas as concentrações médias para o OC secundário, para Lisboa e Madrid, calculadas utilizando o rácio $(OC/EC)_{min}$ do túnel do Marquês de Pombal para o PM_{10} e $PM_{2,5}$ (0,27 e 0,23, respetivamente). Comparando os valores de OC secundário para Madrid com os calculados na secção 3.4.4 (Tabela 3.10), este são superiores ou seja, a utilização do rácio $(OC/EC)_{min}$ obtido em amostras urbanas abertas, o OC com origem nos combustíveis fósseis do sector dos transportes é sobrestimado.

Tabela 3.17. Concentrações médias ($\mu g\ m^{-3}$) para o OC secundário (SOC), estimadas a partir do rácio OC/EC mínimo do túnel do Marquês de Pombal, distribuídos em duas classes de tamanho.

$SOC = OC_{total} - (OC/EC)_{min\ túnel} \times EC$					
		Verão		Inverno	
		PM_{10}	$PM_{2,5}$	PM_{10}	$PM_{2,5}$
Lisboa	Av. Liberdade	4,9 (72%)	3,7 (68%)	3,5 (70%)	2,8 (67%)
	Olivais	2,4 (89%)	1,9 (86%)	2,4 (77%)	1,8 (72%)
Madrid	Escuelas Aguirre	4,0 (78%)	3,5 (81%)	2,7 (69%)	2,3 (72%)
	CIEMAT	2,9 (91%)	2,4 (92%)	0,97 (69%)	0,85 (71%)

Capítulo IV - Conclusão

Uma parte deste trabalho relata o conteúdo carbonáceo e a composição iónica de frações com diferentes tamanhos, do aerossol urbano em Madrid. As concentrações de EC, OC e dos principais iões inorgânicos solúveis em água (Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Mg^{2+} e Ca^{2+}) foram medidas para um total de 30 amostras em cada ponto de amostragem (fundo urbano e tráfego) durante duas temporadas (verão e inverno), compreendendo quatro frações granulométricas.

A massa de PM_{10} foi encontrada principalmente na fração mais fina ($<0,5 \mu\text{m}$) e em menor extensão nas frações grosseiras em ambos os locais. As maiores concentrações de EC e OC foram obtidas em ambos os locais na fração $<0,5 \mu\text{m}$, mostrando a natureza sobretudo submicrométrica destes constituintes carbonáceos, que surgem predominantemente a partir de processos de combustão e de conversão gás-partícula.

Neste estudo, diversas situações meteorológicas sinóticas foram registadas, abrangendo desde invulgares e intensas advecções de massa de ar limpas e ondas de frio produzidas durante o período de inverno, a condições anticiclónicas de estagnação e intrusões de poeira africana, frequentes no período de verão. A forte e constante incidência de emissões de tráfego rodoviário junto à estrada (Escuelas Aguirre) reflete-se no facto de não ter sido observada uma diferença estatisticamente significativa entre o PM e as concentrações de EC para as diferentes frações granulométrica, no verão e no inverno. Ao contrário, no local de fundo urbano (CIEMAT), o PM e as concentrações de OC em três frações de tamanhos foram maiores no verão do que no inverno. Um resultado inverso foi obtido para o EC neste último local, registando-se concentrações mais elevadas no inverno do que no verão. A diferença entre os locais de amostragem pode ser atribuída à existência de novas fontes e processos que contribuem para os níveis de PM no período de verão, no local de fundo urbano (para além das emissões automóveis), tal como a produção de aerossol orgânico a partir da foto-oxidação de compostos orgânicos voláteis biogénicos e antropogénicos. A estimativa das concentrações de OC secundário e primário, utilizando o método traçador de EC, revelou maiores concentrações médias de OC secundário no verão do que inverno em ambos os locais de amostragem, bem como contribuições relativas mais elevadas no CIEMAT do que nas Escuelas Aguirre. Em relação à caracterização da composição iónica do PM em Madrid, os iões secundários NO_3^- e SO_4^{2-} dominaram em todas as frações granulométricas, em ambos os locais e períodos de amostragem. Os níveis máximos de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ foram obtidos em ambos os locais de amostragem no verão na fração submicrométrica, como

consequência das condições atmosféricas favoráveis à geração de reações fotoquímicas na atmosfera da região de Madrid. Pelo contrário, os valores mais elevados no inverno foram obtidos para o NH_4NO_3 na fração ultrafina e para o NaCl na fração grosseira (devido à colocação de sal nas estradas para derreter a neve e o gelo, durante o período de inverno).

O elevado teor de Ca^{2+} observado na fração submicrométrica na atmosfera de Madrid, durante o período do verão, representou um resultado invulgar. A elevada percentagem de CaSO_4 observada em ambos os locais de amostragem nas frações de tamanho mais pequeno foi atribuída principalmente a um grupo de partículas rico em cálcio (altamente desagregadas na fração fina), associadas a atividades de construção e obras rodoviárias, e posterior ressuspensão de poeira pelo tráfego rodoviário nas Escuelas Aguirre. Parte do fenómeno pode ainda ser atribuída a intrusões de poeira africana. Estes eventos, especialmente aqueles que ocorreram em 2 e 3 de junho e de 12 a 19 Junho, influenciaram claramente os níveis de Ca^{2+} obtidos em ambos os locais de amostragem.

Os compostos orgânicos nas amostras de aerossóis de Madrid também foram identificados e quantificados. A abundância e a origem dos compostos orgânicos foram discutidas de modo a revelar as características sazonais da poluição do ar de Madrid. As percentagens mássicas totais dos compostos orgânicos identificados no verão variaram entre 0,7 e 2% no PM_{10} nas amostras recolhidas junto à estrada e 1-4% no fundo urbano; no inverno a percentagem foi menor. O $\text{PM}_{1.2.5}$ foi a fração com maior percentagem em massa de compostos orgânicos. Estes compostos apresentaram variações sazonais. As concentrações mais elevadas para a maior parte dos constituintes orgânicos foram observados no verão. Os ácidos foram os compostos orgânicos que dominaram todas as frações. Os homólogos dominantes nas séries de *n*-alcanos, *n*-alcanóis e ácidos *n*-alcanóicos são característicos das ceras epicuticulares de plantas vasculares, o que reflete um maior *input* de material biogénico. As elevadas emissões de combustão e as condições meteorológicas típicas da estação fria contribuíram para as concentrações de PAHs em ambos os locais de amostragem, durante este período, particularmente no $\text{PM}_{1.2.5}$. Isto implica um maior risco para a saúde humana, uma vez que, as partículas submicrométricas penetram mais profundamente no sistema respiratório. Este estudo fornece novas evidências de que as emissões dos veículos são a principal fonte de poluição do ar em Madrid. Os rácios entre os PAHs sugeriram a contribuição desta fonte de combustão, especialmente de motores diesel. Apesar do domínio das emissões do setor dos transportes rodoviários em Madrid, com um número de veículos em circulação superior a 4 milhões, o risco de cancro estimado foi baixo. Episódios envolvendo riscos

cancerígenos mais elevados foram favorecidos pelas condições meteorológicas típicas da temporada de inverno (baixa temperatura, neblina, ausência de vento e elevada humidade relativa) e maiores contribuições das emissões do setor automóvel e de fontes estacionárias.

O cálculo dos enriquecimentos percentuais nas concentrações observadas para os diferentes elementos presentes no aerossol de Madrid, no local junto à estrada, relativamente à atmosfera de fundo, permitiu verificar que no verão, os maiores enriquecimentos ocorreram no PM_{10} . Os enriquecimentos superiores a 80% corresponderam aos traçadores de emissões automóveis (Mn, Ni, Cu, Zn, Cd, Sb e Co). Os elementos minerais que resultam da ressuspensão do pó da estrada, como o Sr e o La, apresentaram incrementos de concentração no local impactado pelo tráfego de 100 e 85% respetivamente, enquanto os valores percentuais para o Ca^{2+} e o Sm foi de 40 e 30%. No inverno, os maiores enriquecimentos ocorreram no $PM_{2,5-10}$, com apenas o Sn e Sb atingirem valores de EF superiores a 80%. Para muitos dos elementos não foram registados enriquecimentos durante este período, sugerindo que as emissões frescas de tráfego não se juntam quaisquer contaminações regionais. Foram obtidos rácios semelhantes para incrementos urbanos em todas as frações (entre Cu, Sn e Sb), concluindo-se que estas relações, que representam emissões do tráfego rodoviário, não são nem dependentes da fração de tamanho, nem da estação do ano.

Outra parte deste trabalho relata o conteúdo de carbonáceos das frações grosseira e fina, do aerossol urbano em Lisboa. As concentrações de EC e OC foram medidas para um total de 30 amostras em cada ponto de amostragem (fundo urbano e tráfego) e também durante duas temporadas (verão e inverno). A massa de PM_{10} foi encontrada principalmente na fração fina e em menor extensão na fração grosseira em ambos os locais. As maiores concentrações de EC e OC foram obtidas em ambos os locais de amostragem, na fração fina, mostrando também a natureza principalmente submicrométrica destes constituintes carbonáceos.

O túnel Marquês de Pombal tem concentrações de PM_{10} muito mais elevadas do que as do meio envolvente exterior. Isto significa que a massa do aerossol no ar do túnel é formada quase exclusivamente por emissões frescas de veículos e ressuspensão local de poeira da estrada, com apenas uma contribuição insignificante a partir de fontes externas ou de transporte de longo alcance. As concentrações de PM medidas também são muito maiores do que os valores relatados para outros túneis. As condições de condução (horas de ponta) e as características do túnel são a explicação mais provável para as diferenças observadas.

A composição química do aerossol amostrado no túnel do Marquês, resultante das emissões de automóveis e de estrada, discriminada em quatro frações de tamanho e abrangendo 75 espécies químicas, constitui um perfil pormenorizado das emissões de veículos ligeiros no sul da Europa, potencialmente útil em estudos de quantificação de fontes e de avaliação de impactos na saúde.

A soma dos constituintes do aerossol no túnel do Marquês que foram analisados corresponde a 75% da massa ponderada de PM_{10} (78% para as $PM_{0.5}$). O restante pode ser atribuído à água adsorvida e também ao facto de que as espécies importantes, tais como carbonatos e Si, não foram analisados.

Elementos principalmente emitidos a partir de processos mecânicos (ressuspensão de pó da estrada, o desgaste dos travões e dos pneus), como o Al, Fe, Mn, Cu, etc., concentraram-se nas frações mais grosseiras. A predominância de os PAHs, OC, EC e PO_4^{3-} nas partículas finas é indicativa de que estas espécies são formadas por nucleação no interior do motor, e emitidas através do tubo de escape. No entanto, alguns elementos, tais como o Zn, V, Pb, Cd, Ba, etc., apresentaram distribuições de tamanho indicativo de uma dupla origem, quer no interior do motor, quer no desgaste mecânico. O aerossol no túnel do Marquês de Pombal é enriquecido em Al, Ca e Fe, de forma semelhante a outros túneis rodoviários por todo o mundo. No entanto, alguns elementos, como o Pb, V e Zn, são geralmente menos enriquecidos no túnel de Lisboa.

Foram identificados três grupos de compostos com elevadas intercorrelações. O primeiro envolve o OC, EC e os PAHs, os quais não se correlacionam com quaisquer outros constituintes do aerossol. Este grupo foi detetado principalmente na fração mais fina, com níveis que parecem ser dependentes do regime do motor, o que indica que os mecanismos que conduzem à formação do aerossol carbonoso não intervêm na emissão de outros traçadores do aerossol. O segundo grupo, centrado no Cu, contém elementos como o Mn, Fe, Sn, Sb, Ba e Zn e parece estar relacionado com o desgaste mecânico do veículo. A inter-variabilidade nas concentrações, dentro deste grupo, não permite distinguir entre desgaste dos travões e dos pneus. O terceiro grupo, centrado no Al, é o que tem as mais altas inter-correlações. Inclui elementos tais como o La, Ce, Ca, Rb e K, e a sua origem é claramente do solo (que domina a fração grosseira).

As características do túnel e o fluxo de tráfego permitem a discriminação de emissões com regimes de motor em alta rotação (condução em sentido ascendente) das emissões produzidos quando a circulação se efetua em sentido descendente com travagens frequentes. As emissões de partículas carbonosas são claramente mais elevadas durante a condução ascendente. As

concentrações de elementos associados com o desgaste dos travões e dos pneus, tais como o Cu, Fe, Mn, Cr, etc., são máximos durante a condução no sentido descendente. Alguns elementos como o Zn ou o Ba mostram um comportamento contraditório nas frações grosseira e fina em resultado da sua produção por múltiplas fontes.

O Cu parece ser um bom traçador para emissões que resultam do desgaste mecânico do tráfego rodoviário. A razão altamente linear e constante em todas as granulometrias entre os níveis de Cu e as concentrações de Fe, Mn, Sn e Cr, indica uma origem única, comum a todas as frações de tamanho. O rácio médio de Fe/Cu (16) foi muito semelhante ao observado noutros túneis e em estradas movimentadas. Esta razão média foi observada em medições de aerossol ambiente, sobretudo para as partículas grosseiras amostradas em locais de tráfego, o que indica que o Cu e Fe são provenientes, principalmente, das emissões dos automóveis ou, pelo menos, que o Fe pode ter outras possíveis fontes. O Cu nas partículas finas de atmosferas urbanas, pode também ter outras origens, além do desgaste dos veículos e os rácios Fe/Cu podem situar-se abaixo de 16 para algumas amostras.

O aerossol do túnel apresenta quatro vezes mais enxofre total do que de enxofre na forma de sulfato, o que indica uma maior associação do elemento com outros materiais, tais como, possivelmente, o enxofre orgânico ou a barite insolúvel, um dos principais constituintes das pastilhas dos travões.

Estudos anteriores mostraram que o rácio mínimo OC/EC é bastante constante em atmosferas urbanas de fundo, podendo ser usado como uma ferramenta eficaz para derivar a relação entre OC e EC a partir da combustão de combustíveis fósseis e, conseqüentemente, para diferenciar OC de fontes primárias e secundárias. No entanto, as medições realizadas no túnel e nos centros de Lisboa e de Madrid, altamente influenciadas pelas emissões frescas dos veículos, revelaram valores mais baixos para a relação OC/EC mínima do que as medidas habituais obtidas em ambientes urbanos e rurais menos extremos. Estes resultados sugerem haver um aumento da relação OC/EC mínima devido a OC adicional, presumivelmente OC secundário, no fundo urbano, mesmo durante o inverno. Apesar da origem deste OC adicional não ser totalmente clara, podem apontar-se algumas hipóteses: a contribuição de outras fontes primárias de OC, que não a combustão de combustíveis fósseis e da queima de biomassa, e processos de oxidação, evaporação e condensação que afetam a carga do aerossol orgânico e a composição da atmosfera. Por conseguinte, os rácios OC/EC obtidos a partir das medições do túnel são

provavelmente mais representativas das emissões do transporte rodoviário do que os rácios $(OC/EC)_{min}$ obtidos a partir de medições ao ar livre em áreas urbanas.

Os resultados obtidos indicam que, em ambiente urbano, existe uma formação constante de OC, o qual é adicionado ao aerossol carbonáceo resultante da queima de combustíveis fósseis pelo setor rodoviário. As razões mínimas OC/EC no PM_{10} aumentam rapidamente para valores de 0,8-1,1 (ou 0,6-0,8 no $PM_{2,5}$) em áreas urbanas de fundo das grandes cidades. Assim, o OC medido pode conter OC_{ff} , mais o OC complementar, provavelmente resultante processos de condensação gás-partícula de VOCs antropogénicos recém-emitidos e os seus produtos de oxidação.

As estratégias de redução da poluição do ar, bem como as políticas de melhoria da saúde pública, devem concentrar-se no tráfego e em processos de combustão em fontes estacionárias que emitem, entre outros compostos, SO_x e NO_x , os quais contribuem para a formação de aerossóis secundários. Assim, qualquer estratégia destinada a reduzir a poluição por PM_{10} deve focar o setor automóvel, embora grande parte da contribuição do tráfego possa ser atribuída às emissões de “não-exaustão” (ressuspensão de partículas do solo e abrasão de pneus e travões). Sugerem-se algumas medidas de proteção, como o uso do transporte público ou “planos de mobilidade das empresas com grande número de trabalhadores”, a conversão de combustível fóssil líquido por combustível gasoso, a aposta em mais áreas verdes para combater este problema.

De modo a reduzir as emissões de poeira da estrada podem também ser adotadas estratégias de prevenção e/ou de mitigação. As estratégias preventivas pretendem evitar em primeiro lugar a deposição e ressuspensão de poeira, como a pavimentação de áreas não pavimentadas, a cobertura de cargas de camiões, a imposição de limites de velocidade, etc.. As medidas de mitigação tentam remover essas partículas já depositadas. A lavagem das estradas com água pressurizada, ou com uma solução aquosa composta por sais aglutinantes, a lavagem dos rodados e a criação de barreiras são exemplos de medidas habitualmente preconizadas.

Numa perspetiva de trabalho futuro poderão construir-se bases de dados, identificar as fontes e quantificar as respetivas contribuições para os níveis de partículas atmosféricas e elaborar propostas de medidas mitigadoras e planos de ação.

Poderão elaborar-se dois conjuntos de bases de dados: uma compilação de parâmetros meteorológicos, poluentes gasosos das estações de qualidade do ar e concentrações dos constituintes já analisados nas amostras de material particulado e outra base de dados com

“perfis de emissão” com a composição química detalhada das partículas emitidas por fontes emissoras específicas.

Para estimar os contributos de emissões antropogénicas ou biogénicas e separar a fração mássica das partículas emitida primariamente da formada por processos secundários serão aplicados modelos no recetor (e.g. CMB e PMF) para identificar e quantificar mais rigorosamente as contribuições de várias fontes emissoras e processos atmosféricos.

Os resultados qualitativos e quantitativos relativos à identificação das fontes emissoras e estimativas dos respetivos contributos para a poluição atmosférica poderão ser divulgados junto das autoridades competentes. Serão também apresentadas linhas orientadoras para a discussão, tomada de decisão e elaboração de programas de melhoria da qualidade do ar.

Referências

- Adachi, K., Tainosho, Y., 2004. Characterization of heavy metal particles embedded in tire dust. *Environment International*, 30, 1009-1017.
- Agarwal, S., Aggarwal, S.G., Okuzawa, K., Kawamura, K., 2010. Size distributions of dicarboxylic acids, ketoacids, α -dicarbonyls, sugars, WSOC, OC, EC and inorganic ions in atmospheric particles over Northern Japan: implication for long-range transport of Siberian biomass burning and East Asian polluted. *Atmospheric Chemistry & Physics*, 10, 5839.
- Al-Ghouti, M.A., Al-Degs, Y.S., Ghrair, A., Khoury, H., Ziedan, M., 2011. Extraction and separation of vanadium and nickel from fly ash produced in heavy fuel power plants. *Chemical Engineering Journal*, 173, 191-197.
- Alastuey, A., Querol, X., Castillo, S., Escudero, M., Avila, A., Cuevas, E., Torres, C., Romero, P.-M., Exposito, F., García, O., Pedro Diaz, J., Dingenen, R.V., Putaud, J.P., 2005. Characterisation of TSP and PM_{2.5} at Izaña and Sta. Cruz de Tenerife (Canary Islands, Spain) during a Saharan Dust Episode (July 2002). *Atmospheric Environment*, 39, 4715-4728.
- Aldabe, J., Elustondo, D., Santamaría, C., Lasheras, E., Pandolfi, M., Alastuey, A., Querol, X., Santamaría, J.M., 2011. Chemical characterisation and source apportionment of PM_{2.5} and PM₁₀ at rural, urban and traffic sites in Navarra (North of Spain). *Atmospheric Research*, 102, 191-205.
- Almeida, E. 2009. Aerosol carbonoso: contribuição para a sua caracterização. Master Thesis, Aveiro University.
- Almeida, S. 2004. Composição e origem do aerossol atmosférico em zona urbano-industrial. Doutoramento, Universidade de Aveiro.
- Almeida, S., Freitas, M., Repolho, C., Dionísio, I., Dung, H., Caseiro, A., Alves, C., Pio, C., Pacheco, A., 2009a. Characterizing air particulate matter composition and sources in Lisbon, Portugal. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 281, 215-218.
- Almeida, S.M., Freitas, M.C., Repolho, C., Dionísio, I., Dung, H.M., Pio, C.A., Alves, C., Caseiro, A., Pacheco, A.M.G., 2009b. Evaluating children exposure to air pollutants for an epidemiological study *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 280, 405-409.
- Almeida, S.M., Pio, C.A., Freitas, M.C., Reis, M.A., Trancoso, M.A., 2005. Source apportionment of fine and coarse particulate matter in a sub-urban area at the Western European Coast. *Atmospheric Environment*, 39, 3127-3138.
- Almeida, S.M., Pio, C.A., Freitas, M.C., Reis, M.A., Trancoso, M.A., 2006a. Approaching PM_{2.5} and PM_{2.5-10} source apportionment by mass balance analysis, principal component analysis and particle size distribution. *Science of the Total Environment*, 368, 663-674.

- Almeida, S.M., Pio, C.A., Freitas, M.C., Reis, M.A., Trancoso, M.A., 2006b. Source apportionment of atmospheric urban aerosol based on weekdays/weekend variability: evaluation of road re-suspended dust contribution. *Atmospheric Environment*, 40, 2058-2067.
- Alonso-Pérez, S., Cuevas, E., Querol, X., Guerra, J.C., Pérez, C., 2012. African dust source regions for observed dust outbreaks over the Subtropical Eastern North Atlantic region, above 25°N. *Journal of Arid Environments*, 78, 100-109.
- Alves, C., 2008. Characterisation of solvent extractable organic constituents in atmospheric particulate matter: an overview. *Anais da Academia Brasileira de Ciências*, 80.
- Alves, C., Carvalho, A., Pio, C.A., 2002. Mass balance of organic carbon fractions in atmospheric aerosols. *Journal of geophysical research*, 21, 8345-8354.
- Alves, C., Oliveira, T., Pio, C., Silvestre, A.J.D., Fialho, P., Barata, F., Legrand, M., 2007. Characterisation of carbonaceous aerosols from the Azorean Island of Terceira. *Atmospheric Environment*, 41, 1359-1373.
- Alves, C., Pio, C., Duarte, A., 2000. Particulate Size Distributed Organic Compounds in a Forest Atmosphere. *Environmental Science & Technology*, 34, 4287-4293.
- Alves, C., Pio, C., Duarte, A., 2001. Composition of extractable organic matter of air particles from rural and urban Portuguese areas. *Atmospheric Environment*, 35, 5485-5496.
- Alves, C., Vicente, A., Pio, C., Kiss, G., Hoffer, A., Decesari, S., Prevôt, A.S.H., Minguillón, M.C., Querol, X., Hillamo, R., Spindler, G., Swietlicki, E., 2012. Organic compounds in aerosols from selected European sites – Biogenic versus anthropogenic sources. *Atmospheric Environment*, 59, 243-255.
- Alves, C.A., Gonçalves, C., Evtugina, M., Pio, C.A., Mirante, F., Puxbaum, H., 2010a. Particulate organic compounds emitted from experimental wildland fires in a Mediterranean ecosystem. *Atmospheric Environment*, 44, 2750-2759.
- Alves, C.A., Gonçalves, C., Pio, C.A., Mirante, F., Caseiro, A., Tarelho, L., Freitas, M.C., Viegas, D.X., 2010b. Smoke emissions from biomass burning in a Mediterranean shrubland. *Atmospheric Environment*, 44, 3024-3033.
- Amato, F., Pandolfi, M., Escrig, A., Querol, X., Alastuey, A., Pey, J., Perez, N., Hopke, P.K., 2009a. Quantifying road dust resuspension in urban environment by Multilinear Engine: A comparison with PMF2. *Atmospheric Environment*, 43, 2770-2780.
- Amato, F., Pandolfi, M., Moreno, T., Furger, M., Pey, J., Alastuey, A., Bukowiecki, N., Prevot, A.S.H., Baltensperger, U., Querol, X., 2011a. Sources and variability of inhalable road dust particles in three European cities. *Atmospheric Environment*, 45, 6777-6787.
- Amato, F., Pandolfi, M., Viana, M., Querol, X., Alastuey, A., Moreno, T., 2009b. Spatial and chemical patterns of PM₁₀ in road dust deposited in urban environment. *Atmospheric Environment*, 43, 1650–1659.

- Amato, F., Querol, X., Alastuey, A., Pandolfi, M., Moreno, T., Gracia, J., Rodriguez, P., 2009c. Evaluating urban PM₁₀ pollution benefit induced by street cleaning activities. *Atmospheric Environment*, 43, 4472-4480.
- Amato, F., Viana, M., Richard, A., Furger, M., Prévôt, A.S.H., Nava, S., Lucarelli, F., Bukowiecki, N., Alastuey, A., Reche, C., Moreno, T., Pandolfi, M., Pey, J., Querol, X., 2011b. Size and time-resolved roadside enrichment of atmospheric particulate pollutants. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 11, 2917-2931.
- Ambiente, A.P.D., 2011. Emissões de poluentes atmosféricos por concelho 2009: Gases acidificantes e eutrofizantes, precursores de ozono, partículas, metais pesados e gases com efeito de estufa. Agência Portuguesa Do Ambiente. Ministério do Ambiente e do Ordenamento do Território.
- Ancelet, T., Davy, P.K., Trompetter, W.J., Markwitz, A., Weatherburn, D.C., 2011. Carbonaceous aerosols in an urban tunnel. *Atmospheric Environment*, 46, 4463-4469.
- Ariola, V., D'alessandro, A., Lucarelli, F., Marcazzan, G., Mazzei, F., Nava, S., Garcia-Orellana, I., Prati, P., Valli, G., Vecchi, R., Zucchiatti, A., 2006. Elemental characterization of PM₁₀, PM_{2.5} and PM₁ in the town of Genoa (Italy). *Chemosphere*, 62, 226-232.
- Artiñano, B., Salvador, P., Alonso, D.G., Querol, X., Alastuey, A., 2003. Anthropogenic and natural influence on the PM₁₀ and PM_{2.5} aerosol in Madrid (Spain). Analysis of high concentration episodes. *Environmental Pollution*, 125, 453-465.
- Artiñano, B., Salvador, P., Alonso, D.G., Querol, X., Alastuey, A., 2004. Influence of traffic on the PM₁₀ and PM_{2.5} urban aerosol fractions in Madrid (Spain). *Science of the Total Environment*, 334-335, 111-123.
- Ayuntamiento, M., 2010. Inventario de emisiones de contaminantes a la atmósfera en el municipio de Madrid. 1990-2008. Control Y Evaluación Ambiental Dirección General De Calidad.
- Bari, M.A., Baumbach, G., Kuch, B., Scheffknecht, G., 2011. Air Pollution in Residential Areas from Wood-fired Heating. *Aerosol and Air Quality Research*, 11, 749-757.
- Bäumer, D., Vogel, B., Versick, S., Rinke, R., Möhler, O., Schnaiter, M., 2008. Relationship of visibility, aerosol optical thickness and aerosol size distribution in an ageing air mass over South-West Germany. *Atmospheric Environment*, 42, 989-998.
- Bi, X., Sheng, G., Peng, P.A., Chen, Y., Fu, J., 2005. Size distribution of n-alkanes and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in urban and rural atmospheres of Guangzhou, China. *Atmospheric Environment*, 39, 477-487.
- Bi, X., Sheng, G., Peng, P.A., Chen, Y., Zhang, Z., Fu, J., 2003. Distribution of particulate- and vapor-phase n-alkanes and polycyclic aromatic hydrocarbons in urban atmosphere of Guangzhou, China. *Atmospheric Environment*, 37, 289-298.
- Bi, X., Sheng, G., Peng, P.A., Zhang, Z., Fu, J., 2002. Extractable organic matter in PM₁₀ from LiWan district of Guangzhou City, PR China. *Science of the Total Environment*, 300, 213-228.

- Bi, X., Simoneit, B.R.T., Sheng, G., Ma, S., Fu, J., 2008. Composition and major sources of organic compounds in urban aerosols. *Atmospheric Research*, 88, 256-265.
- Birmili, W., Allen, A.G., Bary, F., Harrison, R.M., 2006. Trace metal concentrations and water solubility in size-fractionated atmospheric particles and influence of road traffic. *Environmental Science & Technology*, 40, 1144-1153.
- Bond, T.C., Bhardwaj, E., Dong, R., Jogani, R., Jung, S., Roden, C., Streets, D.G., Trautmann, N.M., 2007. Historical emissions of black and organic carbon aerosol from energy-related combustion, 1850–2000. *Global and Biochemical Cycles*, 21, GB2018.
- Borm, P.J., Schins, R.P., Albrecht, C., 2004. Inhaled particles and lung cancer, part B: paradigms and risk assessment. *International Journal of Cancer*, 110, 3-14.
- Brimblecombe, P., Clegg, S.L., 1988. The solubility and behaviour of acid gases in the marine aerosol. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 7, 1-18.
- Brown, S.G., Herckes, P., Ashbaugh, L., Hannigan, M.P., Kreidenweis, S.M., Collett Jr, J.L., 2002. Characterization of organic aerosol in Big Bend National Park, Texas. *Atmospheric Environment*, 36, 5807-5818.
- Bukowiecki, N., Lienemann, P., Hill, M., Furger, M., Richard, A., Amato, F., Prévôt, A.S.H., Baltensperger, U., Buchmann, B., Gehrig, R., 2010. PM₁₀ emission factors for non-exhaust particles generated by road traffic in an urban street canyon and along a freeway in Switzerland. *Atmospheric Environment*, 44, 2330-2340.
- Bullock, K.R., Duvall, R.M., Norris, G.A., Mcdow, S.R., Hays, M.D., 2008. Evaluation of the CMB and PMF models using organic molecular markers in fine particulate matter collected during the Pittsburgh Air Quality Study. *Atmospheric Environment*, 42, 6897-6904.
- Buonanno, G., Marks, G.B., Morawska, L., 2013. Health effects of daily airborne particle dose in children: Direct association between personal dose and respiratory health effects. *Environmental Pollution*, 180, 246-250.
- Burtscher, H., 2005. Physical characterization of particulate emissions from diesel engines: a review. *Journal of Aerosol Science*, 36, 896-932.
- Cabada, J.C., Pandis, S.N., Subramanian, R., Robinson, A.L., Polidori, A., Turpin, B., 2004. Estimating the Secondary Organic Aerosol Contribution to PM_{2.5} Using the EC Tracer Method. *Aerosol Science and Technology*, 38, 140–155.
- Cahill, T., Cahill, T., Spada, N., Barnes, D., Cliff, S., Perry, K., Fujii, E., 2007. Mass, elemental, and organic aerosols by size, time, and composition for the Roseville Railyard Aerosol Monitoring Project (RRAMP). Final report. University of California & University of Utah.
- Callén, M.S., López, J.M., Iturmendi, A., Mastral, A.M., 2012. Nature and sources of particle associated polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in the atmospheric environment of an urban area. *Environmental Pollution*.
- Calvo, A. 2009. Caracterización y transporte del aerosol atmosférico: medio urbano, rural y quema de biomasa. PhD, Universidad de León.

- Calvo, A.I., Alves, C., Castro, A., Pont, V., Vicente, A.M., Fraile, R., 2013. Research on aerosol sources and chemical composition: Past, current and emerging issues. *Atmospheric Research*, 120-121, 1-28.
- Calvo, A.I., Pont, V., Liousse, C., Dupré, B., Mariscal, A., Zouiten, C., Gardrat, E., Castera, P., Lacaux, C.G., Castro, A., Fraile, R., 2008. Chemical composition of urban aerosols in Toulouse, France during CAPITOUL experiment. *Meteorology and Atmospheric Physics*, 102, 307-323.
- Caricchia, A.M., Chiavarini, S., Pezza, M., 1999. Polycyclic aromatic hydrocarbons in the urban atmospheric particulate matter in the city of Naples (Italy). *Atmospheric Environment*, 33, 3731-3738.
- Casati, R., Scheer, V., Vogt, R., Benter, T., 2007. Measurement of nucleation and soot mode particle emission from a diesel passenger car in real world and laboratory in situ dilution. *Atmospheric Environment*, 41, 2125-2135.
- Castro, L.M. 1997. Composição e origem dos poluentes particulados numa atmosfera costeira. PhD Thesis, University of Aveiro.
- Castro, L.M., Pio, C.A., Harrison, R.M., Smith, D.J.T., 1999. Carbonaceous aerosol in urban and rural European atmospheres: estimation of secondary organic carbon concentrations. *Atmospheric Environment*, 33, 2771-2781.
- Cecinato, A., Ciccioli, P., Brancaleoni, E., Zagari, M., 1998. PAH and N-PAH in the urban atmosphere of Rome and Milan. *Annali di Chimica*, 88, 369-380.
- Chang, M., Kim, S., Sioutas, C., 1999. Experimental studies on particle impaction and bounce: effects of substrate design and material. *Atmospheric Environment*, 33, 2313-2322.
- Chang, M.C., Sioutas, C., Fokkens, P.B., Cassee, F.R., 2001. Field evaluation of a mobile high-capacity particle size classifier (HCPSC) for separate collection of coarse, fine and ultrafine particles. *Journal Aerosol Science*, 32, 139.
- Chen, J.-W., Wang, S.-L., Hsieh, D.P.H., Yang, H.-H., Lee, H.-L., 2012a. Carcinogenic potencies of polycyclic aromatic hydrocarbons for back-door neighbors of restaurants with cooking emissions. *Science of the Total Environment*, 417-418, 68-75.
- Chen, J., Qiu, S., Shang, J., Wilfrid, O.M.F., Liu, X., Tian, H., Boman, J., 2013. Impact of relative humidity and water soluble constituents of PM_{2.5} on visibility impairment in Beijing, China. *Aerosol and Air Quality Research*, 1-9.
- Chen, S., Shen, X., Hu, Z., Chen, H., Shi, Y., Liu, Y., 2012b. Effects of simulated acid rain on soil CO₂ emission in a secondary forest in subtropical China. *Geoderma*, 189-190, 65-71.
- Cheng, S.-H., Yang, L.-X., Zhou, X.-H., Xue, L.-K., Gao, X.-M., Zhou, Y., Wang, W.-X., 2011. Size-fractionated water-soluble ions, situ pH and water content in aerosol on hazy days and the influences on visibility impairment in Jinan, China. *Atmospheric Environment*, 45, 4631-4640.

- Cheng, Y., Lee, S.C., Ho, K.F., Chow, J.C., Watson, J.G., Louie, P.K.K., Cao, J.J., Hai, X., 2010. Chemically-specified on-road PM_{2.5} motor vehicle emission factors in Hong Kong. *Science of the Total Environment*, 408, 1621-1627.
- Chrysikou, L.P., Samara, C.A., 2009. Seasonal variation of the size distribution of urban particulate matter and associated organic pollutants in the ambient air. *Atmospheric Environment*, 43, 4557-4569.
- Collins, J.F., Brown, J.P., Alexeeff, G.V., Salmon, A.G., 1998. Potency equivalency factors for some polycyclic aromatic hydrocarbons and polycyclic aromatic hydrocarbon derivatives. *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, 28, 45-54.
- Corsmeier, U., Imhof, D., Kohler, M., Kühlwein, J., Kurtenbach, R., Petrea, M., Rosenbohm, E., Vogel, B., Vogt, U., 2005. Comparison of measured and model-calculated real-world traffic emissions. *Atmospheric Environment*, 39, 5760-5775.
- Coz, E., Gómez-Moreno, F.J., Casuccio, G.S., Artiñano, B., 2010. Variations on morphology and elemental composition of mineral dust particles from local, regional, and long-range transport meteorological scenarios. *Journal of Geophysical Research*, 115, D12204.
- Coz, E., Moreno, T., Artiñano, B., 2011. Variations on the Mineralogical Particle Properties of Atmospheric Saharan Dust from Different Source Regions. *Revista de la Sociedad Española de Mineralogía*, 15, 69-70.
- Curtis, L., Rea, W., Smith-Willis, P., Fenyves, E., Pan, Y., 2006. Adverse health effects of outdoor air pollutants. *Environment International*, 32, 815-830.
- Díaz, J., Tobías, A., Linares, C., 2012. Saharan dust and association between particulate matter and case-specific mortality: a case-crossover analysis in Madrid (Spain). *Environmental Health*, 11.
- Dietl, C., Reifenhäuser, W., Peichl, L., 1997. Association of antimony with traffic — occurrence in airborne dust, deposition and accumulation in standardized grass cultures. *Science of the Total Environment*, 205, 235-244.
- Dockery, D.W., Stone, P.H., 2007. Cardiovascular risks from fine particulate air pollution. *The New England Journal of Medicine*, 365, 511-513.
- Dongarrà, G., Manno, E., Varrica, D., Lombardo, M., Vultaggio, M., 2010. Study on ambient concentrations of PM₁₀, PM_{10-2.5}, PM_{2.5} and gaseous pollutants. Trace elements and chemical speciation of atmospheric particulates. *Atmospheric Environment*, 44, 5244-5257.
- Đorđević, D., Mihajlidi-Zelić, A., Relić, D., Ignjatović, L., Huremović, J., Stortini, A.M., Gambaro, A., 2012. Size-segregated mass concentration and water soluble inorganic ions in an urban aerosol of the Central Balkans (Belgrade). *Atmospheric Environment*, 46, 309-317.
- Duarte, R.M.B.O., Mieiro, C.L., Penetra, A., Pio, C.A., Duarte, A.C., 2008. Carbonaceous materials in size-segregated atmospheric aerosols from urban and coastal-rural areas at the Western European Coast. *Atmospheric Research*, 90, 253-263.

- Dutton, S.J., Vedal, S., Piedrahita, R., Milford, J.B., Miller, S.L., Hannigan, M.P., 2010. Source apportionment using positive matrix factorization on daily measurements of inorganic and organic speciated PM_{2.5}. *Atmospheric Environment*, 44, 2731-2741.
- E.C., 2008. Directive 2008/50/EC of the European Parliament and of the Council of 21 of May 2008 on ambient air quality and cleaner air for Europe. Official J. Eur. Union.
- E.U. 2012. Low emission zones in Europe [Online]. European Union: <http://www.lowemissionzones.eu>. [Accessed 2013].
- Eastera, R.C., Peters, L.K., 1994. Binary homogeneous nucleation: temperature and relative humidity fluctuations, nonlinearity, and aspects of new particle production in the atmosphere. *American Meteorological Society*, 33.
- Eeftens, M., Tsai, M.-Y., Ampe, C., Anwander, B., Beelen, R., Bellander, T., Cesaroni, G., Cirach, M., Cyrus, J., De Hoogh, K., De Nazelle, A., De Vocht, F., Declercq, C., Dèdelè, A., Eriksen, K., Galassi, C., Gra, Ulevičienė, R., Grivas, G., Heinrich, J., Hoffmann, B., Iakovides, M., Ineichen, A., Katsouyanni, K., Korek, M., Krämer, U., Kuhlbusch, T., Lanki, T., Madsen, C., Meliefste, K., Mölter, A., Mosler, G., Nieuwenhuijsen, M., Oldenwening, M., Pennanen, A., Probst-Hensch, N., Quass, U., Raaschou-Nielsen, O., Ranzi, A., Stephanou, E., Sugiri, D., Udvardy, O., Vaskövi, É., Weinmayr, G., Brunekreef, B., Hoek, G., 2012. Spatial variation of PM_{2.5}, PM₁₀, PM_{2.5} absorbance and PMcoarse concentrations between and within 20 European study areas and the relationship with NO₂ – results of the ESCAPE project. *Atmospheric Environment*, 62, 303–317.
- El Haddad, I., Marchand, N., Dron, J., Temime-Roussel, B., Quivet, E., Wortham, H., Jaffrezo, J.L., Baduel, C., Voisin, D., Besombes, J.L., Gille, G., 2009. Comprehensive primary particulate organic characterization of vehicular exhaust emissions in France. *Atmospheric Environment*, 43, 6190-6198.
- Engelstaedter, S., Tegen, I., Washington, R., 2006. North African dust emissions and transport. *Earth-Science Reviews*, 79, 73-100.
- Fabretti, J.-F., Sauret, N., Gal, J.-F., Maria, P.-C., Schärer, U., 2009. Elemental characterization and source identification of PM_{2.5} using Positive Matrix Factorization: The Malraux road tunnel, Nice, France. *Atmospheric Research*, 94, 320-329.
- Favez, O., Cachier, H., Sciare, J., Alfaro, S.C., El-Araby, T.M., Harhash, M.A., Abdelwahab, M.M., 2008. Seasonality of major aerosol species and their transformations in Cairo megacity. *Atmospheric Environment*, 42, 1503-1516.
- Ferreira, F., Gomes, P., Pereira, P., Nogueira, L., Santos, F., 2006. Avaliação do impacto nos níveis de partículas inaláveis resultante do reforço das lavagens na Avenida da Liberdade.
- Fonseca, B. 2012. Influência do nevoeiro salino na degradação de materiais cerâmicos aplicados em construções. Mestre, Universidade Nova de Lisboa.
- Formenti, P., Schütz, L., Balkanski, Y., Desboeufs, K., Ebert, M., Kandler, K., Petzold, A., Scheuvers, D., Weinbruch, S., Zhang, D., 2011. Recent progress in understanding physical and chemical properties of African and Asian mineral dust. *Atmos. Chem. Phys.*, 11, 8231-8256.

- Freitas, M.C., Almeida, S.M., Pacheco, A.M.G., Dionísio, I., Repolho, C., Caseiro, A., Pio, C.A., Alves, C., 2009. Characterisation of the seasonal exposure to air pollutants for a respiratory epidemiological study. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 281, 219–223.
- Fruin, S.A., Winer, A.M., Rhodes, C.E., 2004. Black carbon concentrations in California vehicles and estimation of in-vehicle diesel exhaust particulate matter exposures. *Atmospheric Environment*, 38, 4123–4133.
- Fuller, C.H., Brugge, D., Williams, P.L., Mittleman, M.A., Durant, J.L., Spengler, J.D., 2012. Estimation of ultrafine particle concentrations at near-highway residences using data from local and central monitors. *Atmospheric Environment*, 57, 257–265.
- Gantt, B., Meskhidze, N., 2013. The physical and chemical characteristics of marine primary organic aerosol: a review. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 13, 3979–3996.
- García, S., Pérez, R.M., Sevillano, M.L., 2003. Occurrence of PCBs and PAHs in an urban soil of Madrid (Spain). *Toxicological and Environmental Chemistry*, 85, 193–202.
- Garg, B.D., Cadle, S.H., Mulawa, P.A., Groblicki, P.J., 2000. Brake Wear Particulate Matter Emissions. *Environmental Science & Technology*, 34, 4463–4469.
- Gelencsér, A., May, B., Simpson, D., Sánchez-Ochoa, A., Kasper-Giebl, A., Puxbaum, H., Caseiro, A., Pio, C., Legrand, M., 2007. Source apportionment of PM_{2.5} organic aerosol over Europe: Primary/secondary, natural/anthropogenic, and fossil/biogenic origin. *Journal of geophysical research*, 112, 1–12.
- Geller, M.D., Sardar, S.B., Phuleria, H., Fine, P., Sioutas, C., 2005. Measurements of Particle Number and Mass Concentrations and Size Distributions in a Tunnel Environment. *Environmental Science & Technology*, 39, 8653–8663.
- Gianini, M.F.D., Fischer, A., Gehrig, R., Ulrich, A., Wichser, A., Piot, C., Besombes, J.L., Hueglin, C., 2012. Comparative source apportionment of PM₁₀ in Switzerland for 2008/2009 and 1998/1999 by Positive Matrix Factorisation. *Atmospheric Environment*, 54, 149–158.
- Giechaskiel, B., Ntziachristos, L., Samaras, Z., Scheer, V., Casati, R., Vogt, R., 2005. Formation potential of vehicle exhaust nucleation mode particles on-road and in the laboratory. *Atmospheric Environment*, 39, 3191–3198.
- Gietl, J.K., Tritscher, T., Klemm, O., 2008. Size-segregated analysis of PM₁₀ at two sites, urban and rural, in Münster (Germany) using five-stage Berner type impactors. *Atmospheric Environment*, 42, 5721–5727.
- Gillies, J.A., Etyemezian, V., Kuhns, H., Nikolic, D., Gillette, D.A., 2005. Effect of vehicle characteristics on unpaved road dust emissions. *Atmospheric Environment*, 39, 2341–2347.
- Gillies, J.A., Gertler, A.W., 2000. Comparison and evaluation of chemically speciated mobile source PM_{2.5} particulate matter profiles. *Journal Air Waste Management Association*, 50, 1459–1480.

- Gillies, J.A., Gertler, A.W., Sagebiel, J.C., Dippel, W.A., 2001. On-road particulate matter (PM_{2.5} and PM₁₀) emissions in the Sepulveda Tunnel, Los Angeles, California. *Environmental Science & Technology*, 35, 1054-1063.
- Gogou, A., Apostolaki, M., Stephanou, E., 1998. Determination of organic molecular markers in marine aerosols and sediments: one-step flash chromatography compound class fractionation and capillary gas chromatographic analysis. *Journal of Chromatography A*, 799, 215-231.
- Gogou, A., Stratigakis, N., Kanakidou, M., Stephanou, E., 1996. Organic aerosols in Eastern Mediterranean: components source reconciliation by using molecular markers and atmospheric back trajectories. *Organic Geochemistry*, 25, 79-96.
- Gois, V., Torres, P., Nogueira, L., Maciel, H., Almeida, C., 2006. Inventário de emissões atmosféricas da Região de Lisboa e Vale do Tejo 2000-2001. Comissão De Coordenação E Desenvolvimento Regional De Lisboa E Vale Do Tejo.
- Gómez-Moreno, F.J., Pujadas, M., Plaza, J., Rodríguez-Maroto, J.J., Martínez-Lozano, P., Artíñano, B., 2011. Influence of seasonal factors on the atmospheric particle number concentration and size distribution in Madrid. *Atmospheric Environment*, 45, 3169-3180.
- Gonçalves, C., Evtyugina, M., Alves, C., Monteiro, C., Pio, C., Tomé, M., 2011. Organic particulate emissions from field burning of garden and agriculture residues. *Atmospheric Research*, 101, 666-680.
- Grieshop, A.P., Lipsky, E.M., Pekney, N.J., Takahama, S., Robinson, A.L., 2006. Fine particle emission factors from vehicles in a highway tunnel: Effects of fleet composition and season. *Atmospheric Environment*, 40, Supplement 2, 287-298.
- Grimmer, G., Jacob, J., Naujack, K.W., Dettbarn, G., 1983. Determination of polycyclic aromatic compounds emitted from brown-coal-fired residential stoves by gas chromatography/gas spectrometry. *Analytical Chemistry*, 55, 892-900.
- Guo, Z.G., Sheng, L.F., Feng, J.L., Fang, M., 2003. Seasonal variation of solvent extractable organic compounds in the aerosols in Qingdao, China. *Atmospheric Environment*, 37, 1825-1834.
- Gupta, S., Kumar, K., Srivastava, A., Srivastava, A., Jain, V.K., 2011. Size distribution and source apportionment of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in aerosol particle samples from the atmospheric environment of Delhi, India. *Science of the Total Environment*, 409, 4674-4680.
- Gustafsson, M., Blomqvist, G., Gudmundsson, A., Dahl, A., Swietlicki, E., Bohgard, M., Lindbom, J., Ljungman, A., 2008. Properties and toxicological effects of particles from the interaction between tyres, road pavement and winter traction material. *Science of the Total Environment*, 393, 226-240.
- Han, X., Zhang, M., Tao, J., Wang, L., Gao, J., Wang, S., Chai, F., 2013. Modeling aerosol impacts on atmospheric visibility in Beijing with RAMS-CMAQ. *Atmospheric Environment*, 72, 177-191.

- Handler, M., Puls, C., Zbiral, J., Marr, I., Puxbaum, H., Limbeck, A., 2008. Size and composition of particulate emissions from motor vehicles in the Kaisermühlen-Tunnel, Vienna. *Atmospheric Environment*, 42, 2173-2186.
- Harrison, R.M., Jones, A.M., 2005. Multisite study of particle number concentrations in urban air. *Environmental Science and Technology*, 39, 6063-6070.
- Harrison, R.M., Jones, A.M., Lawrence, R.G., 2003. A pragmatic mass closure model for airborne particulate matter at urban background and roadside sites. *Atmospheric Environment*, 37, 4927-4933.
- Harrison, R.M., Kitto, A.-M.N., 1990. Surface-exchange of atmospheric nitrogen species including nitrous acid. *Presented at the 7th International Symposium of the Commission on Atmospheric Chemistry and Global Pollution*. Chamrousse, France.
- Harrison, R.M., Laxen, D., Moorcroft, S., Laxen, K., 2012. Processes affecting concentrations of fine particulate matter (PM_{2.5}) in the UK atmosphere. *Atmospheric Environment*, 46, 115-124.
- Harrison, R.M., Pio, C.A., 1983. Size-differentiated composition of inorganic atmospheric aerosols of both marine and polluted continental origin. *Atmospheric Environment* (1967), 17, 1733-1738.
- Harrison, R.M., Yin, J., 2008. Sources and processes affecting carbonaceous aerosol in central England. *Atmospheric Environment*, 42, 1413-1423.
- Harrison, R.M., Yin, J., 2010. Chemical speciation of PM_{2.5} particles at urban background and rural sites in the UK atmosphere. *Journal Environmental Monitoring*, 12, 1404-1414.
- Harrison, R.M., Yin, J., Tilling, R.M., Cai, X., Seakins, P.W., Hopkins, J.R., Lansley, D.L., Lewis, A.C., Hunter, M.C., Heard, D.E., Carpenter, L.J., Creasey, D.J., Lee, J.D., Pilling, M.J., Carslaw, N., Emmerson, K.M., Redington, A., Derwent, R.G., Ryall, D., Mills, G., Penkett, S.A., 2006. Measurement and modelling of air pollution and atmospheric chemistry in the U.K. West Midlands conurbation: Overview of the PUMA Consortium project. *Science of the Total Environment*, 360, 5-25.
- Hauck, H., Berner, A., Frischer, T., Gomiscek, B., Kundi, M., Neuberger, M., Puxbaum, H., Preining, O., 2004. AUPHEP—Austrian Project on Health Effects of Particulates—general overview. *Atmospheric Environment*, 38, 3905-3915.
- He, L.-Y., Hu, M., Huang, X.-F., Zhang, Y.-H., Tang, X.-Y., 2006a. Seasonal pollution characteristics of organic compounds in atmospheric fine particles in Beijing. *Science of the Total Environment*, 359, 167-176.
- He, L.-Y., Hu, M., Huang, X.-F., Zhang, Y.-H., Yu, B.-D., Liu, D.-Q., 2006b. Chemical characterization of fine particles from on-road vehicles in the Wutong tunnel in Shenzhen, China. *Chemosphere*, 62, 1565-1573.
- He, L.-Y., Hu, M., Zhang, Y.-H., Huang, X.-F., Yao, T.-T., 2008. Fine particle emissions from on-road vehicles in the Zhujiang tunnel, China. *Environmental Science & Technology*, 42, 4461–4466.

- Hernández, B.L.V., Muñoz, O.A., Diamant, A.J., López, A.E.H., Pietrini, R.V., Oropeza, R.G., 2013. Polycyclic aromatic hydrocarbons in particulate matter emitted by the combustion of diesel and biodiesel. *Combustion Science and Technology*, 185, 420–434.
- Highwood, E.J., Kinnersley, R.P., 2006. When smoke gets in our eyes: The multiple impacts of atmospheric black carbon on climate, air quality and health. *Environment International*, 32, 560-566.
- Hinneburg, D., Renner, E., Wolke, R., 2009. Formation of secondary inorganic aerosols by power plant emissions exhausted through cooling towers in Saxony. *Environmental Science and Pollution Research*, 16, 25-35.
- Huang, X.-F., He, L.-Y., Hu, M., Zhang, Y.-H., 2006. Annual variation of particulate organic compounds in PM_{2.5} in the urban atmosphere of Beijing. *Atmospheric Environment*, 40, 2449-2458.
- Huang, X., Olmez, I., Aras, N.K., Gordon, G.E., 1994. Emissions of trace elements from motor vehicles: Potential marker elements and source composition profile. *Atmospheric Environment*, 28, 1385-1391.
- Huang, Y., Dupont, L., Sarnthein, M., Hayes, J.M., Eglinton, G., 2000. Mapping of C₄ plant input from North West Africa into North East Atlantic sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 64, 3505-3513.
- Hueglin, C., Buchmann, B., Weber, R.O., 2006. Long-term observation of real-world road traffic emission factors on a motorway in Switzerland. *Atmospheric Environment*, 40, 3696-3709.
- Hueglin, C., Gehrig, R., Baltensperger, U., Gysel, M., Monn, C., Vonmont, H., 2005. Chemical characterisation of PM_{2.5}, PM₁₀ and coarse particles at urban, near-city and rural sites in Switzerland. *Atmospheric Environment*, 39, 637-651.
- Hung-Lung, C., Yao-Sheng, H., 2009. Particulate matter emissions from on-road vehicles in a freeway tunnel study. *Atmospheric Environment*, 43, 4014-4022.
- Hussein, T., Johansson, C., Karlsson, H., Hansson, H.-C., 2008. Factors affecting non-tailpipe aerosol particle emissions from paved roads: On-road measurements in Stockholm, Sweden. *Atmospheric Environment*, 42, 688-702.
- I.A.R.C., 2013. Chemical agents and related occupations. I.A.R.C. Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans. 100(F).
- I.P.C.C., 2007. Climate Change 2007: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change. Cambridge University Press.
- Ito, K., Mathes, R., Ross, Z., Nádas, A., Thurston, G., Matte, T., 2011. Fine particulate matter constituents associated with cardiovascular hospitalizations and mortality in New York City. *Environmental Health Perspectives*, 119, 467-473.

- Jacobson, M.Z., 2001. Strong radiative heating due to the mixing state of black carbon in atmospheric aerosols. *Nature*, 409, 695-697.
- Jacobson, M.Z., 2002. Control of fossil-fuel particulate black carbon and organic matter, possibly the most effective method of slowing global warming. *Journal of Geophysical Research*, 107, 4410.
- Jalava, P.I., Salonen, R.O., Pennanen, A.S., Sillanpää, M., Hälinen, A.I., Happonen, M.S., Hillamo, R., Brunekreef, B., Katsouyanni, K., Sunyer, J., Hirvonen, M.R., 2007. Heterogeneities in inflammatory and cytotoxic responses of RAW 264.7 macrophage cell line to urban air coarse, fine, and ultrafine particles from six European sampling campaigns. *Inhalation Toxicology*, 19, 213-225.
- Jamriska, M., Morawska, L., Thomas, S., He, C., 2004. Diesel bus emissions measured in a tunnel study. *Environmental Science & Technology*, 38, 6701-6709.
- Jankowski, N., Schmidl, C., Marr, I.L., Bauer, H., Puxbaum, H., 2008. Comparison of methods for the quantification of carbonate carbon in atmospheric PM10 aerosol samples. *Atmospheric Environment*, 42, 8055-8064.
- Jeng, W.-L., 2006. Higher plant n-alkane average chain length as an indicator of petrogenic hydrocarbon contamination in marine sediments. *Marine Chemistry*, 102, 242-251.
- Jiang, M., Marr, L.C., Dunlea, E.J., Herndon, S.C., Jayne, J.T., Kolb, C.E., Knighton, W.B., Rogers, T.M., Zavala, M., Molina, L.T., Molina, M.J., 2005. Vehicle fleet emissions of black carbon, polycyclic aromatic hydrocarbons, and other pollutants measured by a mobile laboratory in Mexico City. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 5, 3377-3387.
- Jiménez, E., Linares, C., Martínez, D., Díaz, J., 2010. Role of Saharan dust in the relationship between particulate matter and short-term daily mortality among the elderly in Madrid (Spain). *Science of the Total Environment*, 408, 5729-5736.
- Jones, A.M., Harrison, R.M., 2005. Interpretation of particulate elemental and organic carbon concentrations at rural, urban and kerbside sites. *Atmospheric Environment*, 39, 7114-7126.
- Jones, A.M., Yin, J., Harrison, R.M., 2008. The weekday-weekend difference and the estimation of the non-vehicle contributions to the urban increment of airborne particulate matter. *Atmospheric Environment*, 42, 4467-4479.
- Kakimoto, H., Matsumoto, Y., Sakai, S., Kanoh, F., Arashidan, K., Tang, N., Akutsu, K., Nakajima, A., Awata, Y., Toriba, A., Kizu, R., Hayakawa, K.M., 2002. Comparison of Atmospheric Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Nitropolycyclic Aromatic Hydrocarbons in an Industrialized City (Kitakyushu) and Two Commercial Cities (Sapporo and Tokyo). *Journal Health Science*, 48, 370-375.
- Kampa, M., Castanas, E., 2008. Human health effects of air pollution. *Environmental Pollution*, 151, 362-367.
- Kandler, K., Benker, N., Bundke, U., Cuevas, E., Ebert, M., Knippertz, P., Rodríguez, S., Schütz, L., Weinbruch, S., 2007. Chemical composition and complex refractive index of Saharan

- Mineral Dust at Izaña, Tenerife (Spain) derived by electron microscopy. *Atmospheric Environment*, 41, 8058-8074.
- Karanasiou, A., Diapouli, E., Viana, M., Alastuey, A., Querol, X., Reche, C., Eleftheriadis, K., 2010. On the quantification of atmospheric carbonate carbon by thermal/optical analysis protocols. *Atmospheric Measurement Techniques*, 3, 5375-5409.
- Karanasiou, A., Moreno, T., Amato, F., Lumbresas, J., Narros, A., Borge, R., Tobías, A., Boldo, E., Linares, C., Pey, J., Reche, C., Alastuey, A., Querol, X., 2011. Road dust contribution to PM levels – Evaluation of the effectiveness of street washing activities by means of Positive Matrix Factorization. *Atmospheric Environment*, 45, 2193-2201.
- Karanasiou, A., Moreno, T., Amato, F., Tobías, A., Boldo, E., Linares, C., Lumbresas, J., Borge, R., Alastuey, A., Querol, X., 2012. Variation of PM_{2.5} concentrations in relation to street washing activities. *Atmospheric Environment*, 54, 465-469.
- Kavouras, I.G., Koutrakis, P., Tsapakis, M., Lagoudaki, E., Stephanou, E., Von Baer, D., Oyola, P., 2001. Source apportionment of urban particulate aliphatic and polynuclear aromatic hydrocarbons (PAHs) using multivariate methods. *Environmental Science & Technology*, 65, 2288–2294.
- Kavouras, I.G., Mihalopoulos, N., Stephanou, E.G., 1999. Secondary organic aerosol formation vs primary organic aerosol emission: in situ evidence for the chemical coupling between monoterpene acidic photooxidation products and new particle formation over forests. *Environmental Science & Technology*, 33, 1028–1037.
- Ketzel, M., Wählin, P., Kristensson, A., Swietlicki, E., Berkowicz, R., Nielsen, O.J., Palmgren, F., 2004. Particle size distribution and particle mass measurements at urban, near-city and rural level in the Copenhagen area and Southern Sweden. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 4, 281-292.
- Khalil, M.a.K., Rasmussen, R.A., 2003. Tracers of wood smoke. *Atmospheric Environment*, 37, 1211-1222.
- Koch, D., Bond, T.C., Streets, D., Unger, N., Van Der Werf, G.R., 2007. Global impacts of aerosols from particular source regions and sectors. *Journal of Geophysical Research*, 112, D02205.
- Koponen, I.K., Asmi, A., Keronen, P., Puhto, K., Kulmala, M., 2001. Indoor air measurement campaign in Helsinki, Finland 1999 – the effect of outdoor air pollution on indoor air. *Atmospheric Environment*, 35, 1465-1477.
- Kourtchev, I., Warnke, J., Maenhaut, W., Hoffmann, T., Claeys, M., 2008. Polar organic marker compounds in PM_{2.5} aerosol from a mixed forest site in western Germany. *Chemosphere*, 73, 1308-1314.
- Kulkarni, P., Chellam, S., Fraser, M.P., 2006. Lanthanum and lanthanides in atmospheric fine particles and their apportionment to refinery and petrochemical operations in Houston, TX. *Atmospheric Environment*, 40, 508-520.

- Kulmala, M., Dal Maso, M., Makela, J.M., Pirjola, L., Vakeva, M., Aalto, P., Miikkulainen, P., Hameri, K., O'dowd, C.D., 2001. On the formation, growth and composition of nucleation mode particles. *Tellus*, 53B, 479–490.
- Ladji, R., Yassaa, N., Balducci, C., Cecinato, A., 2010. Organic components of Algerian desert dusts. *Chemosphere*, 81, 925-931.
- Ladji, R., Yassaa, N., Balducci, C., Cecinato, A., Meklati, B.Y., 2009. Annual variation of particulate organic compounds in PM₁₀ in the urban atmosphere of Algiers. *Atmospheric Research*, 92, 258-269.
- Lai, C.-H., Peng, Y.-P., 2011. Emissions of C2 – C12 hydrocarbons in the Hsuehshan tunnel, Taiwan. *Journal of Environmental Sciences*, 23, 941-948.
- Larsen, J.C., Larsen, P.B., 1998. Chemical carcinogens. *In: Air Pollution and Health*. Hester R.E. & Harrison R.M. (eds.). The Royal Society of Chemistry, Cambridge UK. 33–56.
- Larssen, S., Sluyter, R., Helmis, C., 1999. Criteria for EUROAIRNET, the EEA air quality monitoring and information network. European Environment Agency.
- Laschober, C., Limbeck, A., Rendl, J., Puxbaum, H., 2004. Particulate emissions from on-road vehicles in the Kaisermühlen-tunnel (Vienna, Austria). *Atmospheric Environment*, 38, 2187-2195.
- Lawrence, S., Sokhi, R., Ravindra, K., Mao, H., Prain, H.D., Bull, I.D., 2013. Source apportionment of traffic emissions of particulate matter using tunnel measurements. *Atmospheric Environment*.
- Lawson, A.R., Ghosh, B., Broderick, B., 2011. Prediction of traffic-related nitrogen oxides concentrations using Structural Time-Series models. *Atmospheric Environment*, 45, 4719-4727.
- Lazaridis, M., Dzumbova, L., Kopanakis, I., Ondracek, J., Glytsos, T., Aleksandropoulou, V., Voulgarakis, A., Katsivela, E., Mihalopoulos, N., Eleftheriadis, K., 2008. PM₁₀ and PM_{2.5} levels in the Eastern Mediterranean (Akrotiri Research Station, Crete, Greece). *Water, Air, & Soil Pollution*, 189, 85-101.
- Lee, J.H., Gigliotti, C.L., Offenbergh, J.H., Eisenreich, S.J., Turpin, B.J., 2004. Sources of polycyclic aromatic hydrocarbons to the Hudson River Airshed. *Atmospheric Environment*, 38, 5971-5981.
- Li, J., Wang, G., Zhou, B., Cheng, C., Cao, J., Shen, Z., An, Z., 2012a. Airborne particulate organics at the summit (2060 m, a.s.l.) of Mt. Hua in central China during winter: Implications for biofuel and coal combustion. *Atmospheric Research*, 106, 108-119.
- Li, P.H., Han, B., Huo, J., Lu, B., Ding, X., Chen, L., Kong, S.F., Bai, Z.P., Wang, B., 2012b. Characterization, meteorological influences and source identification of carbonaceous aerosols during the autumn–winter period in Tianjin, China. *Aerosol and Air Quality Research*, 12, 283–294.

- Li, W., Peng, Y., Bai, Z., 2010. Distributions and sources of n-alkanes in PM_{2.5} at urban, industrial and coastal sites in Tianjin, China. *Journal of Environmental Sciences*, 22, 1551-1557.
- Li, Y., Cao, J., Li, J., Zhou, J., Xu, H., Zhang, R., Ouyang, Z., 2013. Molecular distribution and seasonal variation of hydrocarbons in PM_{2.5} from Beijing during 2006. *Particuology*, 11, 78-85.
- Li, Y., Yu, J., 2005. Simultaneous determination of mono- and dicarboxylic acids, omega-Oxo-carboxylic acids, midchain ketocarboxylic acids, and aldehydes in atmospheric aerosol samples. *Environmental Science & Technology*, 39, 7616-7624.
- Lin, J.J., Lee, L.-C., 2004. Characterization of n-alkanes in urban submicron aerosol particles (PM₁). *Atmospheric Environment*, 38, 2983-2991.
- Lipmann, M., 2007. Health effects of airborne particulate matter. *The New England Journal of Medicine*, 357, 2395-2397.
- Lough, G.C., Schauer, J.J., Park, J.-S., Shafer, M.M., Deminter, J.T., Weinstein, J.P., 2005. Emissions of metals associated with motor vehicle roadways. *Environmental Science & Technology*, 39, 826-836.
- Lozano, N.P. 2010. Variability of atmospheric aerosols at urban, regional and continental backgrounds in the Western Mediterranean Basin. PhD Tesis, Universitat Autònoma de Barcelona.
- Ma, C.-J., Tohno, S., Kasahara, M., 2004. A case study of the single and size-resolved particles in roadway tunnel in Seoul, Korea. *Atmospheric Environment*, 38, 6673-6677.
- Maher, B.A., Prospero, J.M., Mackie, D., Gaiero, D., Hesse, P.P., Balkanski, Y., 2010. Global connections between aeolian dust, climate and ocean biogeochemistry at the present day and at the last glacial maximum. *Earth-Science Reviews*, 99, 61-97.
- Mamane, Y., Gottlieb, J., 1992. Nitrate formation on sea-salt and mineral particles—A single particle approach. *Atmospheric Environment. Part A. General Topics*, 26, 1763-1769.
- Mancilla, Y., Mendoza, A., 2012. A tunnel study to characterize PM_{2.5} emissions from gasoline-powered vehicles in Monterrey, Mexico. *Atmospheric Environment*, 59, 449-460.
- Maricq, M., Chase, R., Podsiadlik, D., 1998. Vehicle exhaust particle size distributions: a comparison of tailpipe and dilution tunnel measurements. *Society of Automotive Engineers*, 1999-01-14.
- Maricq, M.M., 2007. Chemical characterization of particulate emissions from diesel engines: A review. *Aerosol Science*, 38, 1079-1118.
- Marinoa, F., Cecinato, A., Siskos, P.A., 2000. Nitro-PAH in ambient particulate matter in the atmosphere of Athens. *Chemosphere*, 40, 533-537.
- Marshall, M. 2013. Nine in 10 European city dwellers breathe bad air [Online]. *Environment*. Accessed 16-10-2013.

- Mazzoleni, C., Moosmüller, H., Kuhns, H.D., Keislar, R.E., Barber, P.W., Nikolic, D., Nussbaum, N.J., Watson, J.G., 2004. Correlation between automotive CO, HC, NO, and PM emission factors from on-road remote sensing: implications for inspection and maintenance programs. *Transportation Research Part D: Transport and Environment*, 9, 477-496.
- Meskhidze, N., Nenes, A., 2006. Phytoplankton and cloudiness in the southern ocean. *Science*, 314, 1419-1223.
- Middleton, N., Yiallourous, P., Kleanthous, S., Kolokotroni, O., Schwartz, J., Dockery, D.W., Phil Demokritou, Koutrakis, P., 2008. A 10-year time-series analysis of respiratory and cardiovascular morbidity in Nicosia, Cyprus: the effect of short-term changes in air pollution and dust storms. *Environmental Health*, 7, 39.
- Miller, K.A., Siscovick, D.S., Sheppard, L., Shepherd, K., Sullivan, J.H., Anderson, G.L., Kaufman, J.D., 2007. Long term exposure to air pollution and incidence of cardiovascular events in women. *The New England Journal of Medicine*, 356, 447-458.
- Minguillón, M.C., Querol, X., Baltensperger, U., Prévôt, A.S.H., 2012. Fine and coarse PM composition and sources in rural and urban sites in Switzerland: Local or regional pollution? *Science of the Total Environment*, 427-428, 191-202.
- Minoura, H., Takekawa, H., 2005. Observation of number concentrations of atmospheric aerosols and analysis of nanoparticle behavior at an urban background area in Japan. *Atmospheric Environment*, 39, 5806-5816.
- Mirante, F., Alves, C., Pio, C., Pindado, O., Perez, R., Revuelta, M.A., Artiñano, B., 2013a. Organic composition of size segregated atmospheric particulate matter, during summer and winter sampling campaigns at representative sites in Madrid, Spain. *Atmospheric Research*, 132-133, 345-361.
- Mirante, F., Salvador, P., Pio, C.A., Alves, C.A., Artiñano, B., Caseiro, A., Revuelta, M., 2013b. Size fractionated aerosol composition at roadside and background environments in the Madrid urban atmosphere. *Atmospheric Research*, Doi:10.1016/j.atmosres.2013.11.024.
- Mitchell, R., Maher, B.A., Kinnnersley, R., 2010. Rates of particulate pollution deposition onto leaf surfaces: Temporal and inter-species magnetic analyses. *Environmental Pollution*, 158, 1472-1478.
- Molnár, P., Janháll, S., Hallquist, M., 2002. Roadside measurements of fine and ultrafine particles at a major road north of Gothenburg. *Atmospheric Environment*, 36, 4115-4123.
- Mooibroek, D., Schaap, M., Weijers, E.P., Hoogerbrugge, R., 2011. Source apportionment and spatial variability of PM_{2.5} using measurements at five sites in the Netherlands. *Atmospheric Environment*, 45, 4180-4191.
- Morawska, L., Keogh, D.U., Thomas, S.B., Mengersen, K., 2008. Modality in ambient particle size distributions and its potential as a basis for developing air quality regulation. *Atmospheric Environment*, 42, 1617-1628.

- Morawska, L., Thomas, S., Bofinger, N., Wainwright, D., Neale, D., 1998. Comprehensive characterization of aerosols in a subtropical urban atmosphere: particle size distribution and correlation with gaseous pollutants. *Atmospheric Environment*, 32, 2467-2478.
- Moreno, T., Karanasiou, A., Amato, F., Lucarelli, F., Nava, S., Calzolari, G., Chiari, M., Coz, E., Artiñano, B., Lumbreras, J., Borge, R., Boldo, E., Linares, C., Alastuey, A., Querol, X., Gibbons, W., 2013. Daily and hourly sourcing of metallic and mineral dust in urban air contaminated by traffic and coal-burning emissions. *Atmospheric Environment*, 68, 33-44.
- Moreno, T., Querol, X., Alastuey, A., Gibbons, W., 2009. Identification of chemical tracers in the characterization and source apportionment of inhalable inorganic airborne particles: an overview. *Biomarkers*, 14, 17-22.
- Nielsen, T., 1996. Traffic contribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in the center of a large city. *Atmospheric Environment*, 30, 3481-3490.
- Norman, M., Johansson, C., 2006. Studies of some measures to reduce road dust emissions from paved roads in Scandinavia. *Atmospheric Environment*, 40, 6154-6164.
- Nriagu, O.N., 1989. Natural versus Anthropogenic Emissions of Trace Metals to the Atmosphere. *In: Control and Fate of Atmospheric Trace Metals*. Pacyna J.M. E Ottar B. (ed.). 268, Series C: Mathematical and Physical Sciences, Norway.
- Nunes, T., Mirante, F., Almeida, E., Pio, C., 2010. Comparison of methods for the quantification of the different carbon fractions in atmospheric aerosol fractions. *In: Poster (ed.) European Geophysical Union General Assembly*. 2-7 May, Vienna, Austria. .
- O'dowd, C.D., Leeuw, G.D., 2007. Marine aerosol production: a review of the current knowledge. *Philosophical Transactions Of The Royal Society A Mathematical, Physical & Engineering Sciences*, 365, 1753-1774.
- Okona-Mensah, K.B., Battershill, J., Boobis, A., Fielder, R., 2005. An approach to investigating the importance of high potency polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the induction of lung cancer by air pollution. *Food and Chemical Toxicology*, 43, 1103-1116.
- Oliveira, C., Martins, N., Tavares, J., Pio, C., Cerqueira, M., Matos, M., Silva, H., Oliveira, C., Camões, F., 2011. Size distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in a roadway tunnel in Lisbon, Portugal. *Chemosphere*, 83, 1588-1596.
- Oliveira, C., Pio, C., Caseiro, A., Santos, P., Nunes, T., Mao, H., Luahana, L., Sokhi, R., 2010. Road traffic impact on urban atmospheric aerosol loading at Oporto, Portugal. *Atmospheric Environment*, 44, 3147-3158.
- Oliveira, T., Pio, C., Alves, C., Silvestre, A., Evtugina, M., Afonso, J., Caseiro, A., Legrand, M., 2007. Air quality and organic compounds in aerosols from a coastal rural area in the Western Iberian Peninsula over a year long period: Characterisation, loads and seasonal trends. *Atmospheric Environment*, 41, 3631-3643.
- Oros, D.R., Standley, L.J., Jing, C.X., Simoneit, B.R.T., 1999. Epicuticular wax compositions of predominant conifers of western North America. *Zeitschrift für Naturforschung. Section C, Biosciences*, 17-24.

- Ostro, B., Feng, W.Y., Broadwin, R., Green, S., Lipsett, M., 2007. The effects of components of fine particulate air pollution on mortality in California: results from CALFINE. *Environmental Health Perspectives*, 115, 13-19.
- Pacyna, J.M., Scholtz, M.T., Li, Y.-F., 1995. Global budget of trace metal sources. *Environmental Reviews*, 3, 145-159.
- Pakkanen, T.A., 1996. Study of formation of coarse particle nitrate aerosol. *Atmospheric Environment*, 30, 2475-2482.
- Pandey, P., Patel, K., Lenicek, J., 1999. Polycyclic aromatic hydrocarbons: Need for assessment of health risks in India? study of an urban-industrial location in India. *Environmental Monitoring and Assessment*, 59, 287-319.
- Pant, P., Harrison, R.M., 2013. Estimation of the contribution of road traffic emissions to particulate matter concentrations from field measurements: A review. *Atmospheric Environment*, 77, 78-97.
- Park, S.S., Kim, Y.J., Kang, C.H., 2002. Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons in Seoul, Korea. *Atmospheric Environment*, 36, 2917-2924.
- Pathak, R.K., Wang, T., Ho, K.F., Lee, S.C., 2011. Characteristics of summertime PM_{2.5} organic and elemental carbon in four major Chinese cities: Implications of high acidity for water-soluble organic carbon (WSOC). *Atmospheric Environment*, 45, 318-325.
- Pegas, P.N., Nunes, T., Alves, C.A., Silva, J.R., Vieira, S.L.A., Caseiro, A., Pio, C.A., 2012. Indoor and outdoor characterisation of organic and inorganic compounds in city centre and suburban elementary schools of Aveiro, Portugal. *Atmospheric Environment*, 55, 80-89.
- Pelkmans, L., Debal, P., 2006. Comparison of on-road emissions with emissions measured on chassis dynamometer test cycles. *Transportation Research. Part D, Transport and Environment*, 11, 233-241.
- Pereira, P., Andrade, J.B., Miguel, A.H., 2002. Measurements of semivolatile and particulate polycyclic aromatic hydrocarbons in a bus station and an urban tunnel in Salvador, Brazil. *Journal of Environmental Monitoring*, 4, 558-561.
- Pérez, L., Medina-Ramón, M., KüNzli, N., Alastuey, J., Pey, P., Pérez, N., Garcia, R., Tobias, A., Querol, X., Sunyer, J., 2009. Size fractionate particulate matter, vehicle traffic, and case-specific daily mortality in Barcelona, Spain. *Environmental Science & Technology*, 43, 4707-4714.
- Pérez, L., Tobias, A., Querol, X., Kunzli, N., Pey, J., Alastuey, A., Viana, M., Valero, N., Gonzalez-Cabre, M., Sunyer, J., 2008. Coarse particles from Saharan dust and daily mortality. *Epidemiology*, 19, 800-807.
- Perrino, C., Catrambone, M., Pietrodangelo, A., 2008. Influence of atmospheric stability on the mass concentration and chemical composition of atmospheric particles: A case study in Rome, Italy. *Environment International*, 34, 621-628.

- Perrone, M.G., Larsen, B.R., Ferrero, L., Sangiorgi, G., De Gennaro, G., Udisti, R., Zangrando, R., Gambaro, A., Bolzacchini, E., 2012. Sources of high PM_{2.5} concentrations in Milan, Northern Italy: Molecular marker data and CMB modelling. *Science of the Total Environment*, 414, 343-355.
- Pey, J., Alastuey, A., Querol, X., Rodríguez, S., 2010a. Monitoring of sources and atmospheric processes controlling air quality in an urban Mediterranean environment. *Atmospheric Environment*, 44, 4879-4890.
- Pey, J., Querol, X., Alastuey, A., 2010b. Discriminating the regional and urban contributions in the North-Western Mediterranean: PM levels and composition. *Atmospheric Environment*, 44, 1587-1596.
- Pietrogrande, M.C., Mercuriali, M., Perrone, M.G., Ferrero, L., Sangiorgi, G., Bolzacchini, E., 2010. Distribution of n-alkanes in the Northern Italy aerosols: data handling of GC-MS signals for homologous series characterization. *Environmental Science & Technology*, 44, 4232-4240.
- Pindado, O., Pérez, R.M., García, S., Sánchez, M., Galán, P., Fernández, M., 2009. Characterization and sources assignment of PM_{2.5} organic aerosol in a rural area of Spain. *Atmospheric Environment*, 43, 2796-2803.
- Pindado, O.J., Pérez, R.M.P., García, S.A., 2010. Assessment uncertainty associated to the analysis of organic compounds linked to particulate matter of atmospheric aerosols. *Talanta*, 80, 1121-1128.
- Pio, C., Castro, L.M., Ramos, M.O., Differentiated determination of organic and elemental carbon in atmospheric aerosol particles by a thermal-optical method. *In*: G. Angeletti & G. Restelli, eds. *Sixth European Symposium on Physico-Chemical Behavior of Atmospheric Pollutants*, 1994. EUR 15609/2 EN, 706-711.
- Pio, C., Cerqueira, M., Harrison, R.M., Nunes, T., Mirante, F., Alves, C., Oliveira, C., Campa, A.S.D.L., Artíñano, B., Matos, M., 2011. OC/EC Ratio Observations in Europe: Re-thinking the approach for apportionment between primary and secondary organic carbon. *Atmospheric Environment*, 45, 6121-6132.
- Pio, C., Mirante, F., Oliveira, C., Matos, M., Caseiro, A., Oliveira, C., Querol, X., Alves, C., Martins, N., Cerqueira, M., Camões, F., Silva, H., Plana, F., 2013. Size-segregated chemical composition of aerosol emissions in an urban road tunnel in Portugal. *Atmospheric Environment*, 71, 15-25.
- Pio, C.A., Alves, C., Duarte, A.C., 2001. Identification, abundance and origin of atmospheric organic particulate matter in a Portuguese rural area. *Atmospheric Environment*, 35, 1365-1375.
- Pio, C.A., Legrand, M., Oliveira, T., Afonso, J., Santos, C., Caseiro, A., Fialho, P., Barata, F., Puxbaum, H., Sanchez-Ochoa, A., Kasper-Giebl, A., Gelencsér, A., Preunkert, S., Schöck, M., 2007. Climatology of aerosol composition (organic versus inorganic) at nonurban sites on a west-east transect across Europe. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 112, D23S02.

- Pio, C.A., Lopes, D.A., 1998. Chlorine loss from marine aerosol in a coastal atmosphere. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 103, 25263-25272.
- Plaza, J., Artiñano, B., Salvador, P., Gómez-Moreno, F.J., Pujadas, M., Pio, C.A., 2011. Short-term secondary organic carbon estimations with a modified OC/EC primary ratio method at a suburban site in Madrid (Spain). *Atmospheric Environment*, 45, 2496-2506.
- Plaza, J., Gómez-Moreno, F.J., Núñez, L., Pujadas, M., Artiñano, B., 2006. Estimation of secondary organic aerosol formation from semi-continuous OC–EC measurements in a Madrid suburban area. *Atmospheric Environment*, 40, 1134-1147.
- Plaza, J., Pujadas, M., Artiñano, B., 1997. Formation and Transport of the Madrid Ozone Plume. *Journal of the Air and Waste Management Association*, 47, 766-774.
- Pope, C., Ezzati, M., Dockery, D., 2009. Fine-particulate air pollution and life expectancy in the United States. *New England Journal of Medicines*, 360, 376–386.
- Pope, C.A., Burnett, R.T., Thun, M.J., Calle, E.E., Krewski, D., Ito, K., Thurston, G.D., 2002. Lung cancer, cardiopulmonary mortality, and long-term exposure to fine particulate air pollution. *Journal American Medical Association*, 287, 1132-1141.
- Pope, C.A., Burnett, R.T., Thurston, G.D., Thun, M.J., Calle, E.E., Krewski, D., Godleski, J., 2004. Cardiovascular mortality and long-term exposure to particulate air pollution. *Circulation*, 109, 71-77.
- Pope, C.A., Dockery, D.W., 1999. Epidemiology of particle effects. *In: Air Pollution and Health*. Holgate, S.T., Samet, J.M., Koren, H.S., Maynard, R.L. ed., Academic Press, San Diego CA.
- Prasad, A.K., El-Askary, H., Kafatos, M., 2010. Implications of high altitude desert dust transport from Western Sahara to Nile Delta during biomass burning season. *Environmental Pollution*, 158, 3385-3391.
- Pufulete, M., Battershill, J., Boobis, A., Fielder, R., 2004. Approaches to carcinogenic risk assessment for polycyclic aromatic hydrocarbons: a UK perspective. *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, 40, 54-66.
- Pujadas, M., Plaza, J., Terés, J., Artiñano, B., Millán, M., 2000. Passive remote sensing of nitrogen dioxide as a tool for tracking air pollution in urban areas: the Madrid urban plume, a case of study. *Atmospheric Environment*, 34, 3041-3056.
- Putaud, J.-P., Raes, F., Van Dingenen, R., Brüggemann, E., Facchini, M.C., Decesari, S., Fuzzi, S., Gehrig, R., Hüglin, C., Laj, P., Lorbeer, G., Maenhaut, W., Mihalopoulos, N., Müller, K., Querol, X., Rodriguez, S., Schneider, J., Spindler, G., Brink, H.T., Tørseth, K., Wiedensohler, A., 2004. A European aerosol phenomenology—2: chemical characteristics of particulate matter at kerbside, urban, rural and background sites in Europe. *Atmospheric Environment*, 38, 2579-2595.
- Putaud, J.P., Van Dingenen, R., Alastuey, A., Bauer, H., Birmili, W., Cyrys, J., Flentje, H., Fuzzi, S., Gehrig, R., Hansson, H.C., Harrison, R.M., Herrmann, H., Hitztenberger, R., Hüglin, C., Jones, A.M., Kasper-Giebl, A., Kiss, G., Kousa, A., Kuhlbusch, T.a.J., Löschau, G., Maenhaut, W., Molnar, A., Moreno, T., Pekkanen, J., Perrino, C., Pitz, M., Puxbaum, H., Querol, X.,

- Rodriguez, S., Salma, I., Schwarz, J., Smolik, J., Schneider, J., Spindler, G., Ten Brink, H., Tursic, J., Viana, M., Wiedensohler, A., Raes, F., 2010. A European aerosol phenomenology – 3: Physical and chemical characteristics of particulate matter from 60 rural, urban, and kerbside sites across Europe. *Atmospheric Environment*, 44, 1308-1320.
- Puxbaum, H., Gomiscek, B., Kalina, M., Bauer, H., Salam, A., Stopper, S., Preining, O., Hauck, H., 2004. A dual site study of PM_{2.5} and PM₁₀ aerosol chemistry in the larger region of Vienna, Austria. *Atmospheric Environment*, 38, 3949-3958.
- Querol, X., Alastuey, A., Moreno, T., Viana, M.M., Castillo, S., Pey, J., Rodríguez, S., Artiñano, B., Salvador, P., Sánchez, M., Garcia Dos Santos, S., Herce Garraleta, M.D., Fernandez-Patier, R., Moreno-Grau, S., Negral, L., Minguillón, M.C., Monfort, E., Sanz, M.J., Palomo-Marín, R., Pinilla-Gil, E., Cuevas, E., De La Rosa, J., Sánchez De La Campa, A., 2008a. Spatial and temporal variations in airborne particulate matter (PM₁₀ and PM_{2.5}) across Spain 1999–2005. *Atmospheric Environment*, 42, 3964-3979.
- Querol, X., Alastuey, A., Pey, J., Cusack, M., Perez, N., Mihalopoulos, N., Theodosi, C., Gerasopoulos, E., Kubilay, N., Kocak, M., 2009a. Variability in regional background aerosols within the Mediterranean. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 9, 4575-4591.
- Querol, X., Alastuey, A., Pey, J., Viana, M., Moreno, T., Minguillón, M.C., Amato, F., Pandolfi, M., Pérez, N., Cusack, M., 2008b. Nanoparticles in the atmosphere. *Seminario SEM 08*.
- Querol, X., Alastuey, A., Puigercus, J.A., Mantilla, E., Miro, J.V., Lopez-Soler, A., Plana, F., Artiñano, B., 1998. Seasonal evolution of suspended particles around a large coal-fired power station: particulate levels and sources. *Atmospheric Environment*, 32, 1963-1978.
- Querol, X., Alastuey, A., Rodríguez, S., Viana, M.M., Artiñano, B., Salvador, P., Mantilla, E., Do Santos, S.G.A., Patier, R.F., De La Rosa, J., De La Campa, A.S., Menéndez, M., Gil, J.J., 2004a. Levels of particulate matter in rural, urban and industrial sites in Spain. *Science of the Total Environment*, 334–335, 359-376.
- Querol, X., Alastuey, A., Ruiz, C.R., Artiñano, B., Hansson, H.C., Harrison, R.M., Buringh, E., Ten Brink, H.M., Lutz, M., Bruckmann, P., Straehl, P., Schneider, J., 2004b. Speciation and origin of PM₁₀ and PM_{2.5} in selected European cities. *Atmospheric Environment*, 38, 6547-6555.
- Querol, X., Alastuey, A., Viana, M.M., Rodriguez, S., Artiñano, B., Salvador, P., Garcia Do Santos, S., Fernandez Patier, R., Ruiz, C.R., De La Rosa, J., Sanchez De La Campa, A., Menendez, M., Gil, J.I., 2004c. Speciation and origin of PM₁₀ and PM_{2.5} in Spain. *Journal of Aerosol Science*, 35, 1151-1172.
- Querol, X., Pey, J., Minguillón, M.C., Pérez, N., Alastuey, A., Viana, M., Moreno, T., Bernabé, R.M., Blanco, S., Cárdenas, B., Vega, E., Sosa, G., Escalona, S., Ruiz, H., Artiñano, B., 2008c. PM speciation and sources in Mexico during the MILAGRO-2006 Campaign. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 8, 111-128.
- Querol, X., Pey, J., Pandolfi, M., Alastuey, A., Cusack, M., Pérez, N., Moreno, T., Viana, M., Mihalopoulos, N., Kallos, G., Kleanthous, S., 2009b. African dust contributions to mean ambient PM₁₀ mass-levels across the Mediterranean Basin. *Atmospheric Environment*, 43, 4266-4277.

- Querol, X., Viana, M., Alastuey, A., Amato, F., Moreno, T., Castillo, S., Pey, J., De La Rosa, J., Sánchez De La Campa, A., Artíñano, B., Salvador, P., García Dos Santos, S., Fernández-Patier, R., Moreno-Grau, S., Negral, L., Minguillón, M.C., Monfort, E., Gil, J.I., Inza, A., Ortega, L.A., Santamaría, J.M., Zabalza, J., 2007. Source origin of trace elements in PM from regional background, urban and industrial sites of Spain. *Atmospheric Environment*, 41, 7219-7231.
- Quinn, P.K., Bates, T.S., Baum, E., Doubleday, N., Fiore, A.M., Flanner, M., Fridlind, A., Garrett, T.J., Koch, D., Menon, S., Shindell, D., Stohl, A., Warren, S.G., 2008. Short-lived pollutants in the Arctic: their climate impact and possible mitigation strategies. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 8, 1723–1735.
- Rai, P.K., 2011a. Biomonitoring of particulates through magnetic properties of road-side plant leaves. *In: Advances in Environmental Chemistry*. D. Tiwari (ed.). Excel India Publishers, New Delhi. 34–37.
- Rai, P.K., 2011b. Dust deposition capacity of certain roadside plants in Aizawl, Mizoram: implications for environmental geomagnetic studies. *In: Recent Advances in Civil Engineering*. S.B. Dwivedi (ed.). 66–73.
- Rai, P.K., 2013. Environmental magnetic studies of particulates with special reference to biomagnetic monitoring using roadside plant leaves. *Atmospheric Environment*, 72, 113-129.
- Ravindra, K., Sokhi, R., Van Grieken, R., 2008. Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons: Source attribution, emission factors and regulation. *Atmospheric Environment*, 42, 2895-2921.
- Redmond, H.E., Dial, K.D., Thompson, J.E., 2010. Light scattering and absorption by wind blown dust: Theory, measurement, and recent data. *Aeolian Research*, 2, 5-26.
- Rehwagen, M., Müller, A., Massolo, L., Herbarth, O., Ronco, A., 2005. Polycyclic aromatic hydrocarbons associated with particles in ambient air from urban and industrial areas. *The Science of Total Environment*, 15, 199-210.
- Richard, A., Gianini, M.F.D., Mohr, C., Furger, M., Bukowiecki, N., Minguillón, M.C., Lienemann, P., Flechsig, U., Appel, K., Decarlo, P.F., Heringa, M.F., Chirico, R., Baltensperger, U., Prévôt, A.S.H., 2011. Source apportionment of size and time resolved trace elements and organic aerosols from an urban courtyard site in Switzerland. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 11, 8945-8963.
- Riddle, S.G., Jakober, C.A., Robert, M.A., Cahill, T.M., Charles, M.J., Kleeman, M.J., 2007. Large PAHs detected in fine particulate matter emitted from light-duty gasoline vehicles. *Atmospheric Environment*, 41, 8658-8668.
- Řimnáčová, D., Ždímal, V., Schwarz, J., Smolík, J., Řimnác, M., 2011. Atmospheric aerosols in suburb of Prague: The dynamics of particle size distributions. *Atmospheric Research*, 101, 539-552.
- Rinaldi, M., Decesari, S., Finessi, E., Giulianelli, L., Carbone, C., Fuzzi, S., #39, Dowd, C.D., Ceburnis, D., Facchini, M.C., 2010. Primary and Secondary Organic Marine Aerosol and Oceanic

Biological Activity: Recent Results and New Perspectives for Future Studies. *Advances in Meteorology*, 2010.

- Robinson, A.L., Donahue, N.M., Shrivastava, M.K., Weitkamp, E.A., Sage, A.M., Grieshop, A.P., Lane, T.E., Pierce, J.R., Pandis, S.N., 2007. Rethinking organic aerosols: semivolatile emissions and photochemical aging. *Science*, 315, 1259-1262
- Rodríguez, S., Alastuey, A., Querol, X., 2012. A review of methods for long term in situ characterization of aerosol dust. *Aeolian Research*, 6, 55-74.
- Rodríguez, S., Cuevas, E., 2007. The contributions of "minimum primary emissions" and "new particle formation enhancements" to the particle number concentration in urban air. *Journal of Aerosol Science*, 38, 1207-1219.
- Rodríguez, S., Querol, X., Alastuey, A., Kallos, G., Kakaliagou, O., 2001. Saharan dust contributions to PM₁₀ and TSP levels in Southern and Eastern Spain. *Atmospheric Environment*, 35, 2433-2447.
- Rodríguez, S., Van Dingenen, R., Putaud, J.-P., Dell'acqua, A., Pey, J., Querol, X., Alastuey, A., Chenery, S., Ho, K.-F., Harrison, R., Tardivo, R., Scarnato, B., Gemelli, V., 2007. A study on the relationship between mass concentrations, chemistry and number size distribution of urban fine aerosols in Milan, Barcelona and London. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 7, 2217-2232.
- Rogge, W.F., Hildemann, L., Mazurek, M.A., Cass, G.R., Simoneit, B.R.T., 1993a. Sources of fine organic aerosol: 4. Particulate abrasion products from leaf surfaces of urban plants. *Environmental Science & Technology*, 27, 2700-2711.
- Rogge, W.F., Hildemann, L.M., Mazurek, M.A., Cass, G.R., Simoneit, B.R.T., 1993b. Sources of fine organic aerosol. 2. Noncatalyst and catalyst-equipped automobiles and heavy-duty diesel trucks. *Environmental Science & Technology*, 27, 636-651.
- Rogge, W.F., Medeiros, P.M., Simoneit, B.R.T., 2006. Organic marker compounds for surface soil and fugitive dust from open lot dairies and cattle feedlots. *Atmospheric Environment*, 40, 27-49.
- Rose, D., Wehner, B., Ketzel, M., Engler, C., Voigtländer, J., Tuch, T., Wiedensohler, A., 2006. Atmospheric number size distributions of soot particles and estimation of emission factors. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 6, 1021-1031.
- Saarnio, K., Sillanpää, M., Hillamo, R., Sandell, E., Pennanen, A.S., Salonen, R.O., 2008. Polycyclic aromatic hydrocarbons in size-segregated particulate matter from six urban sites in Europe. *Atmospheric Environment*, 42, 9087-9097.
- Salam, A., Mamoon, H.A., Ullah, M.B., Ullah, S.M., 2012. Measurement of the atmospheric aerosol particle size distribution in a highly polluted mega-city in Southeast Asia (Dhaka-Bangladesh). *Atmospheric Environment*, 59, 338-343.
- Salma, I., Ocskay, R., Raes, N., Maenhaut, W., 2005. Fine structure of mass size distributions in an urban environment. *Atmospheric Environment*, 39, 5363-5374.

- Salvador, P. 2004. Caracterización de la contaminación atmosférica producidas por partículas en suspensión en Madrid PhD, Universidad Complutense de Madrid.
- Salvador, P., Artíñano, B., Alonso, D.G., Querol, X., Alastuey, A., 2004. Identification and characterisation of sources of PM₁₀ in Madrid (Spain) by statistical methods. *Atmospheric Environment*, 38, 435-447.
- Salvador, P., Artíñano, B., Molero, F., Viana, M., Pey, J., Alastuey, A., Querol, X., 2013. African dust contribution to ambient aerosol levels across central Spain: Characterization of long-range transport episodes of desert dust. *Atmospheric Research*, 127, 117-129.
- Salvador, P., Artíñano, B., Querol, X., Alastuey, A., 2008. A combined analysis of backward trajectories and aerosol chemistry to characterise long-range transport episodes of particulate matter: the Madrid air basin, a case study. *Science of the Total Environment*, 390, 495-506.
- Salvador, P., Artíñano, B., Viana, M., Alastuey, A., Querol, X., 2012. Evaluation of the changes in the Madrid metropolitan area influencing air quality: Analysis of 1999–2008 temporal trend of particulate matter. *Atmospheric Environment*, 57, 175-185.
- Sánchez-Ccoyllo, O., Ynoue, R., Martins, L., Astolfo, R., Miranda, R., Freitas, E., Borges, A., Fornaro, A., Freitas, H., Moreira, A., Andrade, M., 2009. Vehicular particulate matter emissions in road tunnels in Sao Paulo, Brazil. *Environmental Monitoring and Assessment*, 149, 241-249.
- Sanders, P.G., Xu, N., Dalka, T.M., Maricq, M.M., 2003. Airborne brake wear debris: size distributions, composition, and a comparison of dynamometer and vehicle tests. *Environmental Science & Technology*, 37, 4060-4069.
- Schaap, M., Spindler, G., Schulz, M., Acker, K., Maenhaut, W., Berner, A., Wieprecht, W., Streit, N., Müller, K., Brüggemann, E., Chi, X., Putaud, J.P., Hitzengerger, R., Puxbaum, H., Baltensperger, U., Ten Brink, H., 2004. Artefacts in the sampling of nitrate studied in the "INTERCOMP" campaigns of EUROTRAC-AEROSOL. *Atmospheric Environment*, 38, 6487-6496.
- Schauer, J.J., Lough, G.C., Shafer, M.M., Christensen, W.F., Arndt, M., Deminter, J.T., Park, J.S., 2006. Characterization of metals emitted from motor vehicles. *Health Effects Institute*, 88.
- Schefuß, E., Ratmeyer, V., Stuut, J.-B.W., Jansen, J.H.F., Sinninghe Damsté, J.S., 2003. Carbon isotope analyses of n-alkanes in dust from the lower atmosphere over the central eastern Atlantic. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 67, 1757-1767.
- Schins, R.P.F., Lightbody, J.H., Borm, P.J.A., Shi, T., Donaldson, K., Stone, V., 2004. Inflammatory effects of coarse and fine particulate matter in relation to chemical and biological constituents. *Toxicology and Applied Pharmacology*, 195, 1-11.
- Schmid, H., Laskus, L., Jürgen Abraham, H., Baltensperger, U., Lavanchy, V., Bizjak, M., Burba, P., Cachier, H., Crow, D., Chow, J., Gnauk, T., Even, A., Ten Brink, H.M., Giesen, K.-P., Hitzengerger, R., Hueglin, C., Maenhaut, W., Pio, C., Carvalho, A., Putaud, J.-P., Toom-Sauntry, D., Puxbaum, H., 2001. Results of the "carbon conference" international aerosol carbon round robin test stage I. *Atmospheric Environment*, 35, 2111-2121.

- Schulz, M., Prospero, J.M., Baker, A.R., Dentener, F., Ickes, L., Liss, P.S., Mahowald, N.M., Nickovic, S., García-Pando, C.P., Rodríguez, S., Sarin, M., Tegen, I., Duce, R.A., 2012. Atmospheric Transport and Deposition of Mineral Dust to the Ocean: Implications for Research Needs. *Environmental Science & Technology*, 46, 10390-10404.
- Schwarz, J., Chi, X., Maenhaut, W., Civiš, M., Hovorka, J., Smolík, J., 2008. Elemental and organic carbon in atmospheric aerosols at downtown and suburban sites in Prague. *Atmospheric Research*, 90, 287-302.
- Schwarze, P.E., Øvreivik, J., Hetland, R.B., Becher, R., Cassee, F.R., Låg, M., Løvik, M., Dybing, E., Røfsnes, M., 2007. Importance of size and composition of particles for effects on cells in vitro. *Inhalation Toxicology*, 19, 17-22.
- Seinfeld, J.H., Pandis, S.N., 1998. *Atmospheric Chemistry and Physics. In: From air pollution to climate change.* John Wiley & Sons, Inc., New Jersey, USA. 1232.
- Shao, Y., Wyrwoll, K.-H., Chappell, A., Huang, J., Lin, Z., McTainsh, G.H., Mikami, M., Tanaka, T.Y., Wang, X., Yoon, S., 2011. Dust cycle: An emerging core theme in Earth system science. *Aeolian Research*, 2, 181-204.
- Sheesley, R.J., Schauer, J.J., Zheng, M., Wang, B., 2007. Sensitivity of molecular marker-based CMB models to biomass burning source profiles. *Atmospheric Environment*, 41, 9050-9063.
- Shields, L.G., Suess, D.T., Prather, K.A., 2007. Determination of single particle mass spectral signatures from heavy-duty diesel vehicle emissions for PM_{2.5} source apportionment. *Atmospheric Environment*, 41, 3841-3852.
- Shindell, D., Faluvegi, G., 2009. Climate response to regional radiative forcing during the twentieth century. *Nature Geoscience*, 2, 294-300.
- Sillanpää, M., Frey, A., Hillamo, R., Pennanen, A.S., Salonen, R.O., 2005. Organic, elemental and inorganic carbon in particulate matter of six urban environments in Europe. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 5, 2869-2879.
- Sillanpää, M., Hillamo, R., Saarikoski, S., Frey, A., Pennanen, A., Makkonen, U., Spolnik, Z., Van Grieken, R., Braniš, M., Brunekreef, B., Chalbot, M.-C., Kuhlbusch, T., Sunyer, J., Kerminen, V.-M., Kulmala, M., Salonen, R.O., 2006. Chemical composition and mass closure of particulate matter at six urban sites in Europe. *Atmospheric Environment*, 40, Supplement 2, 212-223.
- Simcik, M.F., Eisenreich, S.J., Lioy, P.J., 1999. Source apportionment and source/sink relationships of PAHs in the coastal atmosphere of Chicago and Lake Michigan. *Atmospheric Environment*, 33, 5071-5079.
- Simoneit, B.R.T., Sheng, G., Chen, X., Fu, J., Zhang, J., Xu, Y., 1991. Molecular marker study of extractable organic matter in aerosols from urban areas of China. *Atmos. Environ. A-Gen.*, 25, 2111-2129.
- Singh, A., Dey, S., 2012. Influence of aerosol composition on visibility in megacity Delhi. *Atmospheric Environment*, 62, 367-373.

- Slezakova, K., Castro, D., Begonha, A., Delerue-Matos, C., Alvim-Ferraz, M.D.C., Morais, S., Pereira, M.D.C., 2011. Air pollution from traffic emissions in Oporto, Portugal: Health and environmental implications. *Microchemical Journal*, 99, 51-59.
- Slezakova, K., Castro, D., Delerue-Matos, C., Alvim-Ferraz, M.D.C., Morais, S., Pereira, M.D.C., 2013. Impact of vehicular traffic emissions on particulate-bound PAHs: Levels and associated health risks. *Atmospheric Research*, 127, 141-147.
- Slezakova, K., Castro, D., Pereira, M., Morais, S., Delerue-Matos, C., Alvim-Ferraz, M., 2010. Influence of traffic emissions on the carcinogenic polycyclic aromatic hydrocarbons in outdoor breathable particles. *Journal Air Waste Management Association*, 60, 393-401.
- Snyder, D.C., Rutter, A.P., Worley, C., Olson, M., Plourde, A., Bader, R.C., Dallmann, T., Schauer, J.J., 2010. Spatial variability of carbonaceous aerosols and associated source tracers in two cities in the Midwestern United States. *Atmospheric Environment*, 44, 1597-1608.
- Sorme, L., Bergback, B., Lohm, U., 2001. Goods in anthroposphere as a metal emission source: A case study of Stockholm, Sweden. *Water, Air, and Soil Pollution: Focus*, 1, 213-227.
- Spindler, G., Müller, K., Brüggemann, E., Gnauk, T., Herrmann, H., 2004. Long-term size-segregated characterization of PM₁₀, PM_{2.5}, and PM₁ at the IfT research station Melpitz downwind of Leipzig (Germany) using high and low-volume filter samplers. *Atmospheric Environment*, 38, 5333-5347.
- Squizzato, S., Masiol, M., Brunelli, A., Pistollato, S., Tarabotti, E., Rampazzo, G., Pavoni, B., 2013. Factors determining the formation of secondary inorganic aerosol: a case study in the Po Valley (Italy). *Atmos. Chem. Phys.*, 13, 1927-1939.
- Srogi, S., 2007. Monitoring of environmental exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons: a review. *Environmental Chemistry Letters*, 5, 169-195.
- Sternbeck, J., Sjödin, Å., Andréasson, K., 2002. Metal emissions from road traffic and the influence of resuspension - results from two tunnel studies. *Atmospheric Environment*, 36, 4735-4744.
- Takada, H., Onda, T., Ogura, N., 1990. Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in urban street dusts and their source materials by capillary gas chromatography. *Environmental Science & Technology*, 24, 179-1186.
- Takahashi, K., Minoura, H., Sakamoto, K., 2008. Examination of discrepancies between beta-attenuation and gravimetric methods for the monitoring of particulate matter. *Atmospheric Environment*, 42, 5232-5240.
- Temesi, D., Molnár, A., Mészáros, E., Feczkó, T., Gelencsér, A., Kiss, G., Krivácsy, Z., 2001. Size resolved chemical mass balance of aerosol particles over rural Hungary. *Atmospheric Environment*, 35, 4347-4355.
- Terzi, E., Argyropoulos, G., Bougatioti, A., Mihalopoulos, N., Nikolaou, K., Samara, C., 2010. Chemical composition and mass closure of ambient PM₁₀ at urban sites. *Atmospheric Environment*, 44, 2231-2239.

- Thongsanit, P., Jinsart, W., Hooper, B., Hooper, M., Limpaseni, W., 2003. Atmospheric Particulate Matter and Polycyclic Aromatic Hydrocarbons for PM₁₀ and Size-Segregated Samples in Bangkok. *Journal Air Waste Management Association*, 53, 1490-1498.
- Thorpe, A., Harrison, R.M., 2008. Sources and properties of non-exhaust particulate matter from road traffic: a review. *Science of the Total Environment*, 400, 270-282.
- Tobías, A., Pérez, L., Díaz, J., Linares, C., Pey, J., Alastruey, A., Querol, X., 2011. Short-term effects of particulate matter on total mortality during Saharan dust outbreaks: A case-crossover analysis in Madrid (Spain). *Science of the Total Environment*, 412–413, 386-389.
- Trang, D., Byeong-Kyu, L., 2011. Determining contamination level of heavy metals in road dust from busy traffic areas with different characteristics. *Journal of Environmental Management*, 92, 554-562.
- Tsapakis, M., Lagoudaki, E., Stephanou, E.G., Kavouras, I.G., Koutrakis, P., Oyola, P., Von Baer, D., 2002. The composition and sources of PM_{2.5} organic aerosol in two urban areas of Chile. *Atmospheric Environment*, 36, 3851-3863.
- Tuch, T.M., Wehner, B., Pitz, M., Cyrys, J., Heinrich, J., Kreyling, W.G., Wichmann, H.E., Wiedensohler, A., 2003. Long-term measurements of size-segregated ambient aerosol in two German cities located 100 km apart. *Atmospheric Environment*, 37, 4687-4700.
- Turpin, B.J., Huntzicker, J.J., 1995. Identification of secondary organic aerosol episodes and quantitation of primary and secondary organic aerosol concentrations during SCAQS. *Atmospheric Environment*, 29, 3527-3544.
- Turpin, B.J., Saxena, P., Andrews, E., 2000. Measuring and simulating particulate organics in the atmosphere: problems and prospects. *Atmospheric Environment*, 34, 2983-3013.
- Vecchi, R., Chiari, M., D'alessandro, A., Fermo, P., Lucarelli, F., Mazzei, F., Nava, S., Piazzalunga, A., Prati, P., Silvani, F., Valli, G., 2008. A mass closure and PMF source apportionment study on the sub-micron sized aerosol fraction at urban sites in Italy. *Atmospheric Environment*, 42, 2240-2253.
- Vecchi, R., Marazzan, G., Valli, G., Ceriani, M., Antoniazzi, C., 2004. The role of atmospheric dispersion in the seasonal variation of PM₁ and PM_{2.5} concentration and composition in the urban area of Milan (Italy). *Atmospheric Environment*, 38, 4437-4446.
- Viana, M., Chi, X., Maenhaut, W., Querol, X., Alastuey, A., Mikuška, P., Večeřa, Z., 2006. Organic and elemental carbon concentrations in carbonaceous aerosols during summer and winter sampling campaigns in Barcelona, Spain. *Atmospheric Environment*, 40, 2180-2193.
- Viana, M., Maenhaut, W., Chi, X., Querol, X., Alastuey, A., 2007. Comparative chemical mass closure of fine and coarse aerosols at two sites in south and west Europe: Implications for EU air pollution policies. *Atmospheric Environment*, 41, 315-326.
- Vicente, A., Alves, C., Monteiro, C., Nunes, T., Mirante, F., Cerqueira, M., Calvo, A., Pio, C., 2012. Organic speciation of aerosols from wildfires in central Portugal during summer 2009. *Atmospheric Environment*, 57, 186-196.

- Viidanoja, J., Sillanpää, M., Laakia, J., Kerminen, V.-M., Hillano, R., Aarnio, P., Koskentali, T., 2002. Organic and black carbon in PM_{2.5} and PM₁₀: 1 year of data from an urban site in Helsinki, Finland. *Atmospheric Environment*, 36, 3183-3193.
- Vogt, R., Scheer, V., Casati, R., Benter, T., 2003. On-road measurement of particle emission in the exhaust plume of a diesel passenger car. *Environmental Science & Technology*, 37, 4070-4076.
- W.H.O., 2005. Air quality guidelines for particulate matter, ozone, nitrogen dioxide and sulfur dioxide. World Health Organization.
- W.H.O., 2006a. Health impact of PM₁₀ and ozone in 13 Italian cities. World Health Organization.
- W.H.O., 2006b. Health risks of particulate matter from long-range transboundary air pollution. World Health Organization.
- W.H.O. 2011. Air quality and health [Online]. Available: <http://www.who.int/mediacentre/factsheets/fs313/en/> Accessed 23-10-2013.
- W.H.O. 2013. Newly found health effects of air pollution call for stronger European Union air policies [Online]. Available: <http://www.euro.who.int/en/media-centre/sections/latest-press-releases/newly-found-health-effects-of-air-pollution-call-for-stronger-european-union-air-policies> Accessed 23-10-2013.
- Wall, S.M., John, W., Ondo, J.L., 1988. Measurement of aerosol size distributions for nitrate and major ionic species. *Atmospheric Environment* (1967), 22, 1649-1656.
- Wang, C., Guo, P., Han, G., Feng, X., Zhang, P., Tian, X., 2010. Effect of simulated acid rain on the litter decomposition of *Quercus acutissima* and *Pinus massoniana* in forest soil microcosms and the relationship with soil enzyme activities. *Science of the Total Environment*, 408, 2706-2713.
- Wang, G., Kawamura, K., Xie, M., Hu, S., Gao, S., Cao, J., An, Z., Wang, Z., 2009. Size-distributions of n-alkanes, PAHs and hopanes and their sources in the urban, mountain and marine atmospheres over East Asia. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 9, 8869-8882.
- Wang, G., Niu, S., Liu, C., Wang, L., 2002. Identification of dicarboxylic acids and aldehydes of PM₁₀ and PM_{2.5} aerosols in Nanjing, China. *Atmospheric Environment*, 36, 1941-1950.
- Wang, W., Jariyasopit, N., Schrlau, J., Jia, Y., Tao, S., Yu, T., Dashwood, R.H., Zhang, W., Wang, X., Simonich, S.L., 2011. Concentration and photochemistry of PAHs, NPAHs, and OPAHs and toxicity of PM_{2.5} during the Beijing Olympic Games. *Environmental Science & Technology*, 45, 6887-6895.
- Wang, Y., Zhuang, G., Sun, Y., An, Z., 2005. Water-soluble part of the aerosol in the dust storm season—evidence of the mixing between mineral and pollution aerosols. *Atmospheric Environment*, 39, 7020-7029.
- Wehner, B., Birmili, W., Gnauk, T., Wiedensohler, A., 2002. Particle number size distributions in a street canyon and their transformation into the urban-air background: measurements and a simple model study. *Atmospheric Environment*, 36, 2215-2223.

- Wichmann, H.E., Spix, C., Tuch, T., Wölke, G., Peters, A., Heinrich, J., Kreyling, W.G., Heyder, J., 2000. Daily mortality and fine and ultrafine particles in Erfurt, Germany part I: role of particle number and particle mass. Research Report (Health Effects Institute), 98, 5-86.
- Wickramasinghe, A.P., Karunaratne, D.G.G.P., Sivakanesan, R., 2012. PM₁₀-bound polycyclic aromatic hydrocarbons: Biological indicators, lung cancer risk of realistic receptors and 'source-exposure-effect relationship' under different source scenarios. Chemosphere, 87, 1381-1387.
- Xie, M., Wang, G., Hu, S., Han, Q., Xu, Y., Gao, Z., 2009. Aliphatic alkanes and polycyclic aromatic hydrocarbons in atmospheric PM₁₀ aerosols from Baoji, China: Implications for coal burning. Atmospheric Research, 93, 840-848.
- Yadav, S., Tandon, A., Attri, A.K., 2013. Characterization of aerosol associated non-polar organic compounds using TD-GC-MS: A four year study from Delhi, India. Journal of Hazardous Materials, 252-253, 29-44.
- Yan, B., Zheng, M., Hu, Y., Ding, X., Sullivan, A.P., Weber, R.J., Baek, J., Edgerton, E.S., Russell, A.G., 2009. Roadside, urban, and rural comparison of primary and secondary organic molecular markers in ambient PM_{2.5}. Environmental Science & Technology, 43, 4287-4293.
- Yin, J., Harrison, R.M., 2008. Pragmatic mass closure study for PM_{1.0}, PM_{2.5} and PM₁₀ at roadside, urban background and rural sites. Atmospheric Environment, 42, 980-988.
- Yu, H., Yu, J.Z., 2012. Polycyclic aromatic hydrocarbons in urban atmosphere of Guangzhou, China: Size distribution characteristics and size-resolved gas-particle partitioning. Atmospheric Environment, 54, 194-200.
- Zeger, S.L., Dominici, F., Mcdermott, A., Samet, J.M., 2008. Mortality in the medicare population and chronic exposure to fine particulate air pollution in urban centers (2000-2005). Environmental Health Perspectives, 116, 1614-1619.
- Zhang, Q., Jimenez, J.L., Canagaratna, M.R., Allan, J.D., Coe, H., Ulbrich, I., Alfarra, M.R., Takami, A., Middlebrook, A.M., Sun, Y.L., Dzepina, K., Dunlea, E., Docherty, K., Decarlo, P.F., Salcedo, D., Onasch, T., Jayne, J.T., Miyoshi, T., Shimojo, A., Hatakeyama, S., Takegawa, N., Kondo, Y., Schneider, J., Drewnick, F., Borrmann, S., Weimer, S., Demerjian, K., Williams, P., Bower, K., Bahreini, R., Cottrell, L., Griffin, R.J., Rautiainen, J., Sun, J.Y., Zhang, Y.M., Worsnop, D.R., 2007. Ubiquity and dominance of oxygenated species in organic aerosols in anthropogenically-influenced Northern Hemisphere midlatitudes. Geophysical Research Letters, 34, L13801.
- Zhang, Y., Tao, S., 2009. Global atmospheric emission inventory of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) for 2004. Atmospheric Environment, 43, 812-819.
- Zheng, M., Fang, M., 2000. Particle-associated polycyclic aromatic hydrocarbons in the atmosphere of Hong Kong. Water Air and Soil Pollution, 117, 175-189.
- Zheng, M., Fang, M., Wang, F., To, K.L., 2000. Characterization of the solvent extractable organic compounds in PM_{2.5} aerosols in Hong Kong. Atmospheric Environment, 34, 2691-2702.

- Zhou, L., Kim, E., Hopke, P.K., Stanier, C.O., Pandis, S., 2004. Advanced factor analysis on Pittsburgh particle size-distribution data. *Aerosol Science and Technology*, 38, 118-132.
- Zhu, Y., Hinds, W.C., Kim, S., Shen, S., Sioutas, C., 2002. Study of ultrafine particles near a major highway with heavy-duty diesel traffic. *Atmospheric Environment*, 36, 4323-4335.
- Zielinska, B., Sagebiel, J., Arnott, W.P., Rogers, C.F., Kelly, K.E., Wagner, D.A., Lighty, J.S., Sarofim, A.F., Palmer, G., 2004. Phase and Size Distribution of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Diesel and Gasoline Vehicle Emissions. *Environmental Science & Technology*, 38, 2557–2567.

Anexos

Tabela A1. Contagem do número de veículos no sentido descendente de manhã (8-10 h) e no sentido ascendente durante a tarde (17-19 h), em Novembro de 2009, A contagem foi manual com recurso a vídeos.

	Manhã	Tarde
Segunda-feira (23/11/2009)	4190	4800
Terça-feira (24/11/2009)	4188	4924
Quarta-feira (25/11/2009)	4447	4453
Quinta-feira (26/11/2009)	5615	3645
Sexta-feira (27/11/2009)	4252	4399
Sábado (28/11/2009)	2436	3151
Domingo (29/11/2009)	690	2199
Total da semana	25818	27571

Observação: na tarde de quinta-feira dia 26, a contagem foi muito mais baixa devido ao congestionamento de veículos.

Tabela A2a. Combinações de filtros da campanha de verão.

	Data de amostragem			PM _{2.5-10}	PM _{1-2.5}	PM ₁	PM _{2.5-10}	PM _{1-2.5}	PM ₁
	Dia da semana	Início	Fim	Nº filtro	Nº filtro	Nº filtro	Nº filtro	Nº filtro	Nº filtro
				Roadside - Escuelas Aguirre			Urban Background - CIEMAT		
1ª e 3ª semana	2ª-feira	01/06/2009 17/06/2009	01/06/2009 17/06/2009	G004_G100	G005_G101	G6_F2_G102_F34	G001_G109	G002_G110	G3_F1_G111_F37
	2ª-feira	01/06/2009 15/06/2009	02/06/2009 16/06/2009	G010_G106	G011_G107	G12_F4_G108_F36	G007	G008	G9_F3_G99_F33
	3ª-feira	02/06/2009 16/06/2009	03/06/2009 17/06/2009	G016_G112	G017_G113	G18_F6_G114_F38	G013_G103	G014_G104	G15_F5_G105_F35
	4ª-feira	03/06/2009 17/06/2009	04/06/2009 18/06/2009	G022_G118	G023_G119	G24_F8_G120_F40	G019_G115	G020_G116	G21_F7_G117_F39
	5ª-feira	04/06/2009 18/06/2009	05/06/2009 19/06/2009	G028_G124	G029_G125	G30_F10_G126_F42	G025	G026	G27_F9_G123_F41
	6ª-feira	05/06/2009 19/06/2009	06/06/2009 20/06/2009	G034_G130	G035_G131	G36_F12_G132_F44	G031_G127	G032_G128	G33_F11_G129_F43
	Sábado	06/06/2009 20/06/2009	07/06/2009 21/06/2009	G040_G136	G041_G137	G42_F14_G138_F46	G037_G133	G038_G134	G39_F13_G135_F45
	Domingo	07/06/2009 21/06/2009	08/06/2009 22/06/2009	G046_G142	G047_G143	G48_F16_G144_F48	G043_G139	G044_G140	G45_F15_G141_F47
2ª e 4ª semana	2ª-feira	08/06/2009 22/06/2009	08/06/2009 22/06/2009	G052_G148	G053_G149	G54_F18_G150_F50	G049_G145	G050_G146	G51_F17_G147_F49
	2ª-feira	08/06/2009 22/06/2009	09/06/2009 23/06/2009	G058_G154	G059_G155	G60_F20_G156_F52	G055_G151	G056_G152	G57_F19_G153_F51
	3ª-feira	23/06/2009	24/06/2009	G160	G161	G162_F54_	G061_G157	G062_G158	G63_F21_G159_F53
	4ª-feira	10/06/2009 24/06/2009	11/06/2009 25/06/2009	G070_G166	G071_G167	G72_F24_G168_F56	G067_G163	G068_G164	G69_F23_G165_F55
	5ª-feira	11/06/2009 25/06/2009	12/06/2009 26/06/2009	G076_G172	G077_G173	G78_F26_G174_F58	G073_G169	G074_G170	G75_F25_G171_F57
	6ª-feira	12/06/2009 26/06/2009	13/06/2009 27/06/2009	G082_G178	G083_G179	G84_F28_G180_F60	G079_G175	G080_G176	G81_F27_G177_F59
	Sábado	13/06/2009 27/06/2009	14/06/2009 28/06/2009	G088_G184	G089_G185	G90_F30_G188_F62	G085_G187	G086_G188	G87_F29_G189_F63
	Domingo	14/06/2009 28/06/2009	15/06/2009 29/06/2009	G094_G190	G095_G191	G96_F32_G192_F64	G091_G193	G092_G194	G93_F31_G195_F65
	2ª-feira	29-6-2009	29-6-2009	G196	G197	G198_F66	G199	G200	G201_F67
	2ª-feira	29-6-2009	30-6-2009	G202	G203	G204_F68	G181	G182	G183_F61
	3ª-feira	30-6-2009	1-7-2009	G208	G209	G210_F70	G205	G206	G207_F69
	4ª-feira	1-7-2009	2-7-2009	G214	G215	G216_F72	G211	G212	G213_F71
			Branco						

Tabela A2b. Combinações de filtros da campanha de inverno.

	Data de amostragem			PM _{2.5-10}	PM _{1-2.5}	PM ₁	PM _{2.5-10}	PM _{1-2.5}	PM ₁
	Dia da semana	Início	Fim	Nº filtro	Nº filtro	Nº filtro	Nº filtro	Nº filtro	Nº filtro
				Roadside - Escuelas Aguirre			Urban Background - CIEMAT		
1ª e 2ª semana	3ª-feira	02-02-2010 26-01-2010	02-02-2010 26-01-2010	G244_G292	G245_G293	G246_F82_G294_F98	G241_G289	G242_G290	G243_F81_G291_F97
	3ª-feira	02-02-2010 26-01-2010	03-02-2010 27-01-2010	G250_G298	G299	G252_F84_G300_F100	G247_G295	G248_G296	G249_F83_G297_F99
	4ª-feira	03-02-2010 27-01-2010	04-02-2010 28-01-2010	G256_G304	G305	G258_F86_G306_F102	G253_G301	G254_G302	G255_F85_G303_F101
	5ª-feira	04-02-2010 28-01-2010	05-02-2010 29-01-2010	G262_G310	G263_G311	G264_F88_G312_F104	G259_G307	G260_G308	G261_F87_G309_F103
	6ª-feira	05-02-2010 29-01-2010	06-02-2010 30-01-2010	G268_G316	G269_G317	G270_F90_G318_F106	G265_G315	G266_G314	G267_F89_G313_F105
	Sábado	06-02-2010 30-01-2010	07-02-2010 31-01-2010	G274_G322	G275_G323	G276_F92_G324_F108	G271_G319	G272_G320	G273_F91_G321_F107
	Domingo	07-02-2010 31-01-2010	08-02-2010 01-02-2010	G280_G328	G281_G329	G282_F94_G330_F110	G277_G325	G278_G326	G279_F93_G327_F109
	2ª-feira	01-02-2010 08-02-2010	02-02-2010 09-02-2010	G286_G334	G287_G335	G288_F96_G336_F112	G283_G331	G284_G332	G285_F95_G333_F111
3ª e 4ª semana	3ª-feira	09-02-2010 16-02-2010	09-02-2010 16-02-2010	G340_G388	G341_G389	G342_F114_G390_F130	G337_G385	G338_G386	G339_F113_G387_F129
	3ª-feira	09-02-2010 16-02-2010	10-02-2010 17-02-2010	G346_G394	G347_G395	G348_F116_G396_F132	G343_G391	G344_G392	G345_F115_G393_F131
	4ª-feira	10-02-2010 17-02-2010	11-02-2010 18-02-2010	G352_G400	G353_G401	G354_F118_G402_F134	G349_G397	G350_G398	G351_F117_G399_F133
	5ª-feira	11-02-2010 18-02-2010	12-02-2010 19-02-2010	G358_G406	G359_G407	G360_F120_G408_F136	G355_G403	G356_G405	G357_F119_G406_F135
	6ª-feira	12-02-2010 19-02-2010	13-02-2010 20-02-2010	G364_G412	G365_G413	G366_F122_G414_F138	G361_G409	G362_G410	G363_F121_G411_F137
	Sábado	13-02-2010 20-02-2010	14-02-2010 21-02-2010	G370_G418	G371_G419	G372_F124_G420_F140	G367_G415	G368_G416	G369_F123_G417_F139
	Domingo	14-02-2010 21-02-2010	15-02-2010 22-02-2010	G376_G424	G377_G425	G378_F126_G426_F142	G373	G374	G375_F125
	2ª-feira	15-02-2010 22-02-2010	16-02-2010 23-02-2010	G382	G383	G384_F128	G379_G421	G380_G422	G381_F127_G423_F141
	3ª-feira	23-2-2010	24-2-2010	G430	G431	G432_F144	G433	G434	G435_F145
	3ª-feira	23-2-2010	23-2-2010	G436	G437	G438_F146	G427	G428	G429_F143
	4ª-feira	24-2-2010	25-2-2010	G442	G443	G444_F148	G439	G440	G441_F147
	5ª-feira	25-2-2010	26-2-2010	G448	G449	G450_F150	G445	G446	G447_F149
	6ª-feira	26-2-2010	27-2-2010	G460	G461	G462_F152	G451	G452	G453_F151
			Branco						

Tabela A3. Concentrações médias e desvios padrão ($C \pm DP$) em $ng\ m^{-3}$ para cada composto orgânico por tamanhos na estrada e no fundo urbano no verão.

	PM _{2,5-10}	PM _{1-2,5}	PM ₁	PM _{2,5-10}	PM _{1-2,5}	PM ₁
	Escuelas Aguirre - Tráfico			CIEMAT – Fundo Urbano		
n-Alcanos						
Dodecano		0,27±0,19		0,97±0,35	0,015±0,040	
Tridecano	0,002±0,001	0,20±0,36	0,086±0,065	0,70±0,22	0,21±0,34	0,047±0,13
Tetradecano	1,1±0,53	0,28±0,87	0,19±0,31	3,2±1,2	0,39±0,58	0,085±0,16
Pentadecano	0,001±0,0004	0,28±0,48	0,18±0,27	1,5±0,7145	0,31±0,91	0,066±0,12
Hexadecano	0,34±0,15	0,08±0,14	0,24±0,50	2,3±0,86	0,047±0,18	0,17±0,29
Heptadecano	0,008±0,02	0,33±0,60	0,29±0,28	1,7±0,80	0,29±0,76	0,10±0,15
Pristano	0,001±0,0003	0,002±0,005	0,24±0,17	1,2±0,60	0,21±0,53	0,18±0,21
Octadecano	0,27±0,11	0,089±0,15	0,22±0,57	2,3±0,86	0,18±0,41	0,21±0,31
Fitano	0,001±0,0003	1,0±1,7	0,18±0,10	1,1±0,39	0,27±0,48	0,084±0,069
Nonadecano	0,32±0,22	0,20±0,50	0,38±0,20	2,8±1,1	0,53±0,96	0,35±0,38
Eicosano	0,23±0,14	0,28±0,35	0,35±0,66	2,9±0,98	0,41±0,65	0,36±0,38
Heneicosano	0,29±0,17	0,54±0,44	0,92±0,44	2,1±0,81	0,39±0,58	0,60±0,35
Docosano	0,46±0,25	0,75±0,49	0,89±0,88	2,1±0,85	0,33±0,5343	0,44±0,50
Tricosano	0,51±0,33	1,2±0,55	2,1±1,1	1,7±0,79	0,49±0,50	1,0±0,72
Tetracosano	0,60±0,31	0,88±0,65	1,9±2,6	2,2±0,84	0,20±0,67	0,57±0,64
Pentacosano	0,95±0,87	1,7±0,84	3,7±2,5	2,4±1,7	0,97±1,1	1,8±1,4
Hexacosano	0,43±0,33	0,52±1,0	1,3±1,7	1,5±0,65	0,40±1,0	0,41±0,58
Heptacosano	1,6±1,6	1,9±1,4	2,6±1,3	4,5±4,5	1,2±1,0	1,9±1,6
Octacosano	0,43±0,68	0,54±1,3	0,60±0,93	1,1±0,52	0,33±0,76	0,27±0,47
Nonacosano	3,5±3,5	4,2±1,9	3,1±1,4	7,4±5,5	2,2±1,6	2,4±2,0
Triacotano	0,42±0,58	0,55±1,3	0,51±0,67	1,3±0,64	0,27±0,54	0,32±0,37
Hentriacotano	3,3±3,7	4,1±2,0	3,0±1,4	5,7±3,5	1,6±1,4	1,9±1,4
Dotriacotano	0,28±0,27	0,54±1,1	0,51±0,49	1,2±0,69	0,14±0,35	0,36±0,37
Tritriacotano	0,95±0,96	1,3±0,92	1,3±0,68	1,5±0,53	0,31±0,35	0,84±0,76
Tetratriacotano	0,29±0,30	0,47±0,92	0,59±0,70	1,4±1,4	0,085±0,16	0,44±0,42
Pentatriacotano	0,16±0,20	1,7±2,4	0,71±0,66	0,93±1,3	0,039±0,090	0,50±0,53
Hexatriacotano	0,018±0,056	0,61±1,0	0,34±0,40	0,85±0,36	0,046±0,11	0,36±0,42

Heptatriacontano	0,038±0,066	0,49±0,79	0,36±0,40	0,31±0,22	0,022±0,069	0,35±0,47
Octatriacontano	0,29±0,13	0,68±1,0	0,31±0,39	0,40±0,26	0,17±0,18	0,36±0,44
Nonatriacontano	0,32±0,065		0,23±0,35	0,33±0,23	0,15±0,22	0,27±0,38
Tetracontano	0,33±0,047		0,29±0,38	0,39±0,22	0,88±2,1	0,31±0,38
Σ <i>n</i> -alcanos	18±0,85	26±1,0	28±1,0	60±1,6	13±0,49	17±0,61
PAHs						
Naftaleno	0,069±0,068	0,048±0,023		0,028±0,025	0,030±0,015	
Acenaftaleno		0,005±0,004		0,005±0,003	0,027±0,015	
Acenafteno		0,002±0,001		0,001±0,001	0,01±0,003	
Fluoreno	0,014±0,012	0,021±0,054	0,009±0,007	0,004±0,004	0,002±0,002	0,005±0,005
Fenanthreno	0,039±0,064	0,037±0,026	0,044±0,055	0,015±0,017	0,23±0,28	0,016±0,020
Antraceno	0,013±0,005	0,003±0,004	0,012±0,008	0,001±0,003	0,02±0,008	0,005±0,003
Fluoranteno	0,063±0,031	0,033±0,021	0,10±0,066	0,013±0,017	0,01±0,009	0,026±0,019
Pireno	0,071±0,050	0,041±0,030	0,13±0,097	0,013±0,026	0,0±0,008	0,033±0,026
Benzo[a]antraceno	0,012±0,012	0,005±0,009	0,040±0,025	0,012±0,042	0,028±0,062	0,009±0,007
Chriseno	0,060±0,043	0,026±0,023	0,096±0,052	0,035±0,10	0,042±0,11	0,034±0,017
Benzo[b]fluoranteno	0,052±0,054	0,019±0,045	0,057±0,035	0,007±0,01	0,046±0,037	0,030±0,017
Benzo[k]fluoranteno		0,006±0,013	0,036±0,022	0,006±0,01	0,017±0,013	0,022±0,014
Benzo[a]pireno	0,018±0,017	0,005±0,008	0,034±0,018	0,012±0,041	0,031±0,063	0,022±0,013
Indeno[1,2,3-cd]pireno	0,040±0,027	0,030±0,022	0,047±0,018	0,017±0,036	0,050±0,035	0,032±0,023
Dibenzo[a,h]antraceno	0,010±0,015	0,004±0,008	0,013±0,011	0,008±0,02	0,012±0,013	0,013±0,014
Benzo[ghi]perileno	0,039±0,034	0,015±0,022	0,075±0,047	0,012±0,020	0,033±0,030	0,038±0,020
Σ PAHs	0,501±0,0231	0,30±0,016	0,70±0,038	0,19±0,0092	0,61±0,053	0,28±0,011
<i>n</i>-Alcanóis						
Dodecanol	0,96±1,5	0,69±1,5	0,060±0,15	6,3±11	0,76±0,96	0,10±0,24
Tridecanol	0,25±0,36	0,007±0,003	0,042±0,044	0,034±0,10	0,078±0,14	0,032±0,038
Tetradecanol	3,2±8,8	0,007±0,002	0,23±0,47	0,11±0,31	2,0±3,0	0,27±0,59
Pentadecanol	0,28±0,26	0,007±0,002	0,14±0,11	0,086±0,18	0,11±0,14	0,21±0,075
Hexadecanol	2,2±2,6	0,006±0,002	2,7±1,7	0,006±0,002	1,5±1,4	1,7±2,5
Heptadecanol	0,098±0,048	0,42±0,21	0,12±0,10			0,15±0,11
Octadecanol	0,79±1,1	0,006±0,002	0,77±0,83	0,11±0,40	1,8±1,4	1,0±1,9
Nonadecanol	0,01±0,006	0,07±0,005	0,025±0,016			0,10±0,063

Eicosanol	0,059±0,073	0,006±0,002	0,081±0,089	0,13±0,17	0,27±0,075	0,16±0,16
Heneicosanol	0,02±0,005		0,045±0,034	0,036±0,044		0,030±0,028
Docosanol	0,12±0,096	0,047±0,17	0,39±0,34	0,12±0,10	0,29±0,58	0,39±0,68
Tricosanol	0,02±0,008	0,26±0,32		0,042±0,052		
Tetracosanol	0,40±0,15	2,0±1,6		0,39±0,32	5,6±3,23	
Pentacosanol	0,03±0,006	0,17±0,047		0,039±0,033		
Hexacosanol	2,6±3,1	3,9±1,4		2,2±2,0	6,5±13	
Heptacosanol	0,031±0,015	0,17±0,078		0,075±0,078		
Octacosanol	0,36±0,17	2,5±1,9		0,72±0,56	2,5±4,8	
Nonacosanol	0,02±0,009	0,18±0,047		0,031±0,017		
Triacontanol	0,19±0,10	0,097±0,00		0,40±0,49		
Σ <i>n</i> -alcanóis	12±0,96	11±1,1	4,6±0,79	11±1,6	21±2,2	4,2±0,52
<i>n</i>-Ácidos						
Ácido decanoico	2,6±3,0	1,7±3,1	7,3±8,0	7,8±10	6,8±18	4,7±4,8
Ácido undecanoico	1,2±0,86	0,61±0,87	2,5±2,4	0,43±0,66	0,38±0,62	2,1±2,2
Ácido dodecanoico	3,3±2,1	3,8±4,3	10±14	2,8±3,5	15±35	6,4±3,9
Ácido Levoglucosano		1,9±1,8	3,8±7,2	8,8±8,4	3,5±8,5	1,9±2,4
Ácido tridecanoico	0,53±0,36	0,71±1,1	1,4±0,58	0,59±0,63	0,46±0,49	1,5±2,3
Ácido tetradecanoico	5,2±3,8	6,3±8,4	8,7±5,0	3,0±4,7	12±15	8,6±5,9
Ácido pentadecanoico	1,0±1,4	1,7±2,5	3,3±1,6	0,87±1,7	1,4±1,4	2,4±1,5
Ácido hexadecanoico	16±14	13±16	31±14	6,2±9,0	20±21	20 ±14
Ácido heptadecanoico	0,27±0,54	0,23±0,48	1,0±0,90	0,17±0,24	0,48±0,96	0,62±0,71
Ácido octadecanoico	4,8±7,9	6,5±10	34±22	4,7±3,4	6,6±7,0	20±18
Ácido nonadecanoico		0,33±0,22	1,1±1,0	0,07±0,008	0,35	0,86±1,1
Ácido eicosanoico		0,75±0,74	7,1±5,3	0,005±0,002	2,1	4,8±5,5
Ácido heneicosanoico		0,32±0,17	1,8±1,5		0,62	0,93±1,3
Ácido docosanoico		1,0±0,79	16±8,2	0,09±0,06	0,59	6,4±6,2
Ácido tricosanoico		0,35±0,11	4,9±3,1			1,4±2,0
Ácido tetracosanoico		0,55±0,29				
Ácido pentacosanoico						
Ácido hexacosanoico						
Ácido heptacosanoico						
Ácido octacosanoico						

Ácido nonacosanoico						
Ácido triacosanoico						
Σ <i>n</i> -ácidos	35±4,9	40±3,6	130±11	27±2,7	63±7,1	81±6,5
Outros ácidos						
Ácido pinónico	3,6±2,5	4,0±5,1		6,2±6,0	7,3±8,8	
Ácido Norpinónico		4,8		0,20±0,35	5,0±7,8	
Ácido pinico	1,8±1,3	4,7±5,0		0,77±0,73	2,0±1,7	
Ácido azelaico	0,78±1,7	2,1±2,2		1,2±0,38	2,2±6,5	
Ácidos insaturados						
Ácido palmitoleico				0,90±0,26	1,9±1,3	
Ácido linoleico	0,23±0,067			0,21±0,16	0,003±0,00007	
Ácido oleico	2,5±1,4			0,38±0,58	0,25±0,66	

Tabela A4. Concentrações médias e desvios padrão ($C \pm DP$) in $ng\ m^{-3}$ para cada composto orgânico por tamanhos no tráfego e no fundo urbano no inverno.

	PM _{2,5-10}	PM _{1-2,5}	PM ₁	PM _{2,5-10}	PM _{1-2,5}	PM ₁
	Escuelas Aguirre - Tráfego			CIEMAT – Fundo Urbano		
<i>n</i> -Alcanos						
Dodecano	0,014±0,044	0,056±0,077	0,043±0,087	0,006±0,01	0,009±0,01	0,44±0,61
Tridecano	0,008±0,02	0,038±0,032	0,013±0,028	0,006±0,01	0,002±0,002	0,002±0,001
Tetradecano	0,054±0,074	0,40±0,45	0,84±1,1	0,036±0,063	0,011±0,017	0,042±0,089
Pentadecano	0,008±0,01	0,062±0,046	0,10±0,16	0,006±0,006	0,006±0,009	0,057±0,13
Hexadecano	0,060±0,059	0,31±0,36	0,20±0,20	0,011±0,013	0,005±0,010	0,13±0,31
Heptadecano	0,061±0,030	0,11±0,073	0,38±0,44	0,022±0,030	0,018±0,024	0,19±0,26
Pristano	0,042±0,018	0,090±0,064	0,31±0,36	0,016±0,022	0,011±0,016	0,17±0,12
Octadecano	0,12±0,089	0,43±0,44	0,77±0,82	0,044±0,064	0,028±0,045	0,40±0,31
Fitano	0,055±0,024	0,12±0,063	0,65±0,67	0,028±0,036	0,017±0,021	0,30±0,20
Nonadecano	0,15±0,091	0,31±0,13	1,4±1,4	0,076±0,10	0,063±0,065	0,69±0,57
Eicosano	0,25±0,19	0,66±0,57	2,2±2,0	0,086±0,12	0,081±0,085	1,0±1,0
Heneicosano	0,29±0,23	0,62±0,17	2,8±3,0	0,071±0,096	0,079±0,065	0,87±0,85
Docosano	0,29±0,26	0,79±0,60	2,8±3,2	0,055±0,093	0,068±0,066	0,80±0,83

Tricosano	0,20±0,17	0,47±0,13	2,4±2,8	0,040±0,062	0,058±0,054	0,73±0,81
Tetracosano	0,22±0,23	0,65±0,62	1,9±2,2	0,036±0,050	0,057±0,064	0,62±0,74
Pentacosano	0,22±0,17	0,33±0,16	1,6±1,8	0,027±0,027	0,043±0,052	0,46±0,54
Hexacosano	0,27±0,24	0,49±0,44	0,89±1,0	0,042±0,10	0,050±0,058	0,27±0,30
Heptacosano	0,25±0,197	0,28±0,11	0,70±0,69	0,032±0,027	0,055±0,060	0,22±0,23
Octacosano	0,24±0,18	0,30±0,29	0,29±0,30	0,024±0,020	0,038±0,043	0,11±0,099
Nonacosano	0,37±0,26	0,28±0,14	0,57±0,60	0,064±0,066	0,088±0,15	0,25±0,46
Triacantano	0,24±0,14	0,18±0,22	0,18±0,1658	0,021±0,019	0,027±0,037	0,054±0,055
Hentriacantano	0,29±0,12	0,22±0,16	0,71±0,72	0,064±0,079	0,082±0,088	0,11±0,13
Dotriacantano	0,19±0,075	0,090±0,16	0,13±0,14	0,028±0,022	0,028±0,039	0,034±0,044
Tritriacantano	0,20±0,069	0,084±0,091	0,37±0,31	0,043±0,043	0,10±0,17	0,052±0,058
Σ <i>n</i> -alcanos	4,1±0,11	7,3±0,22	22±0,88	0,88±0,023	1,0±0,030	8,0±0,30
PAHs						
Naftaleno	0,0024±0,003	0,0029±0,003				
Acenaftaleno	0,0012±0,001	0,0104±0,006				
Acenafteno	0,0002±0,0003	0,0003±0,0001				
Fluoreno	0,0013±0,002	0,0017±0,002	0,018±0,008	0,0005±0,0007	0,00091±0,0014	0,006±0,008
Fenanthreno	0,0244±0,023	0,0092±0,011	0,250±0,098	0,0040±0,0053	0,00001±0,0000	0,059±0,083
Antraceno	0,0018±0,001	0,0019±0,002	0,026±0,013	0,0001±0,0002	0,00095±0,0018	0,007±0,007
Fluoranteno	0,0142±0,006	0,0376±0,022	0,747±0,266	0,0048±0,0062	0,00054±0,0010	0,111±0,156
Pireno	0,0134±0,007	0,0385±0,027	0,881±0,311	0,0053±0,0058	0,00043±0,0010	0,110±0,168
Benzo[a]antraceno	0,0029±0,002	0,0236±0,018	0,327±0,148	0,0010±0,0006	0,00181±0,0025	0,058±0,094
Chriseno	0,0058±0,005	0,0365±0,024	0,515±0,206	0,0027±0,0027	0,00110±0,0016	0,121±0,192
Benzo[b]fluoranteno			0,330±0,164			0,076±0,144
Benzo[k]fluoranteno			0,258±0,097			0,069±0,108
Benzo[a]pireno	0,0055±0,004	0,0160±0,021	0,242±0,128	0,0007±0,0002	0,00171±0,0021	0,054±0,110
Indeno[1,2,3-cd]pireno	0,0096±0,008	0,0151±0,015	0,204±0,104	0,0018±0,0020	0,00667±0,0065	0,035±0,074
Dibenzo[a,h]antraceno	0,0031±0,003	0,0091±0,004	0,030±0,021	0,0005±0,0000	0,00804±0,0085	0,008±0,015
Benzo[ghi]perileno	0,0168±0,012	0,0235±0,021	0,249±0,111	0,0017±0,0027	0,00786±0,0066	0,042±0,081
Σ PAHs	0,107±0,00708	0,247±0,0133	4,08±0,263	0,0257±0,00177	0,0352±0,0322	0,755±0,0393
<i>n</i>-Alcanóis						
Dodecanol	0,162±0,096	0,039±0,046	1,079±0,517			0,50±0,53
Tridecanol	0,029±0,025	0,008±0,004	0,163±0,276			0,38±0,057

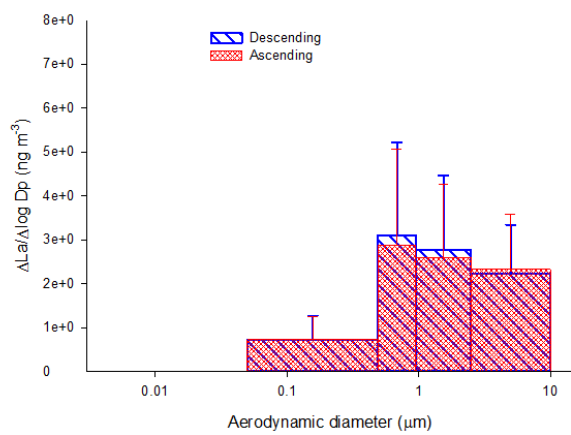
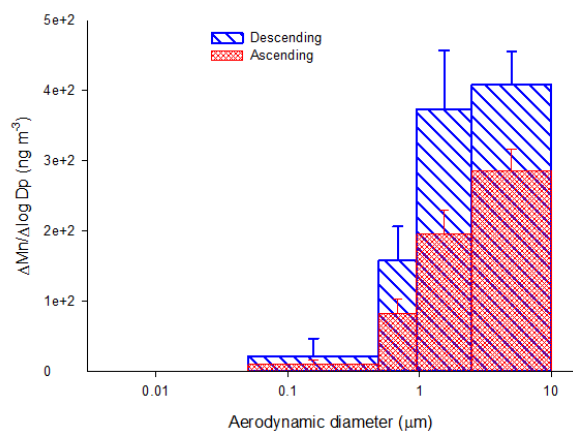
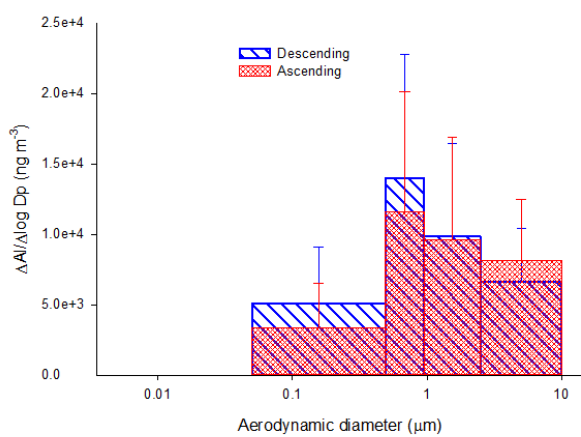
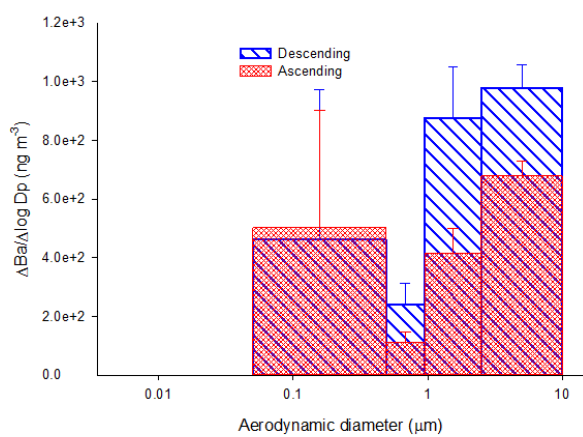
Tetradecanol	0,142±0,072	0,034±0,077	0,692±0,361		0,053±0,60
Pentadecanol	0,017±0,019	0,003±0,003	0,159±0,188		0,44±0,075
Hexadecanol	0,099±0,062	0,030±0,036	0,761±0,888		0,064±5,3
Heptadecanol	0,010±0,017	0,003±0,001	0,262±0,184		4,0±0,065
Octadecanol	0,052±0,076	0,028±0,039	0,813±1,128		0,061±3,1
Nonadecanol			0,082±0,090		
Eicosanol	0,004±0,001		0,053±0,067		0,019±0,33
Heneicosanol			0,074±0,058		0,22±0,016
Docosanol	0,024±0,021		0,544±0,637		0,014±0,53
Tricosanol					
Tetracosanol					
Pentacosanol					
Hexacosanol					
Heptacosanol					
Octacosanol					
Nonacosanol					
Triacotanol					
Σ n-alcanóis	0,54±0,060	0,098±0,015	4,7±0,36		7,3±1,2
n-Ácidos					
Ácido decanoico	0,19±0,46	0,20±0,28	3,8±4,4	0,15±0,12	0,33±0,35
Ácido undecanoico	0,083±0,28	0,056±0,054	1,5±1,3	0,022±0,026	0,16±0,17
Ácido dodecanoico	0,074±0,26	0,34±0,32	4,3±4,6	0,20±0,15	0,66±0,74
Ácido Levoglucosano					
Ácido tridecanoico	0,020±0,010	0,035±0,035	0,87±0,49	0,067±0,072	0,056±0,16
Ácido tetradecanoico	0,25±0,15	0,51±0,50	3,3±3,1	0,37±0,40	0,59±0,70
Ácido pentadecanoico	0,099±0,061	0,12±0,12	0,79±0,65	0,30±0,22	0,25±0,32
Ácido hexadecanoico	3,5±2,0	12±13	12±9,6	2,5±2,7	6,5±7,73
Ácido heptadecanoico	0,054±0,033	0,14±0,15	0,64±0,70	0,18±0,15	0,35±0,22
Ácido octadecanoico	1,9±1,3	5,2±6,7	5,2±6,6	0,87±0,78	3,7±4,8
Ácido nonadecanoico					
Ácido eicosanoico					
Ácido heneicosanoico					
Ácido docosanoico					

Ácido tricosanoico					
Ácido tetracosanoico					
Ácido pentacosanoico					
Ácido hexacosanoico					
Ácido heptacosanoico					
Ácido octacosanoico					
Ácido nonacosanoico					
Ácido triacosanoico					
Σ <i>n</i> -ácidos	6,3±1,2	14±4,3	32±3,6	4,7±0,79	13±2,2
Outros ácidos					
Ácido pinónico	0,15±0,29	0,37±0,36	1,9±1,2		0,596±0,503
Ácido Norpinónico	0,007±0,03	0,11±0,15			0,317±0,370
Ácido pinico	0,070±0,085	0,13±0,10	0,168±0,336		0,325±0,477
Ácido azelaico	0,34±0,37	0,82±0,72	0,298±0,220		1,856±3,466
Ácidos insaturados					
Ácido palmitoleico		0,031±0,054			
Ácido linoleico	0,098±0,12	0,11±0,15	2,5±4,0		0,57±1,8
Ácido oleico	0,56±0,50	0,89±1,4	5,7±11		0,74±2,5

Tabela A5. Valores da concentração média (C) e do desvio padrão (DP) dos constituintes de PM₁₀, em ppm (w/w de PM₁₀), e percentagem da massa das espécies químicas individuais por distribuição de tamanho no túnel Marquês de Pombal.

	PM ₁₀	PM _{2,5-10}	PM _{1-2,5}	PM _{0,5-1}	PM _{0,5}
	C ± DP ppm	C ± DP %	C ± DP %	C ± DP %	C ± DP %
Massa total	702 ± 310 (µg m ⁻³)	20 ± 2	15 ± 3	13 ± 5	53 ± 7
OC	106000 ± 30000	14 ± 5	15 ± 7	10 ± 3	61 ± 12
EC	276000 ± 99000	1,7 ± 2	5 ± 5	10 ± 5	83 ± 10
PO ₄ ³⁻	8200 ± 5800	-	-	-	100 ± -
Na ⁺	7500 ± 4200	6 ± 11	1 ± 4	-	93 ± 18
Mg ²⁺	353 ± 111	27 ± 11	18 ± 7	6 ± 4	50 ± 18
Ca ²⁺	6400 ± 2760	25 ± 8	18 ± 7	12 ± 3	44 ± 14
Cl ⁻	920 ± 830	61 ± 14	26 ± 9	11 ± 5	2 ± -
NO ₃ ⁻	6130 ± 2680	19 ± 8	24 ± 12	12 ± 4	46 ± 13
SO ₄ ²⁻	4920 ± 1240	14 ± 4	14 ± 6	12 ± 3	60 ± 10
NH ₄ ⁺	1550 ± 416	3 ± 2	8 ± 4	14 ± 5	75 ± 9
K ⁺	467 ± 254	21 ± 15	12 ± 4	10 ± 3	56 ± 15
V	23 ± 7,2	39 ± 11	23 ± 7	9,7 ± 4	28 ± 14
Cr	463 ± 146	52 ± 6	32 ± 4	13 ± 3	3 ± 2
Mn	521 ± 179	56 ± 7	32 ± 5	9 ± 2	4 ± 4
Cu	4450 ± 1850	57 ± 5	31 ± 5	8 ± 2	3 ± 2
Zn	1570 ± 451	38 ± 10	22 ± 5	7 ± 3	33 ± 15
Zr	449 ± 161	54 ± 10	33 ± 7	7 ± 5	6 ± -
Sn	1030 ± 558	60 ± 6	31 ± 5	6 ± 2	3 ± 2
Sb	429 ± 201	57 ± 5	32 ± 4	7 ± 2	4 ± 2
Ba	1670 ± 378	41 ± 10	22 ± 7	4 ± 2	32 ± 16
Bi	50 ± 25	55 ± 7	33 ± 6	10 ± 2	2 ± 3
Fe	70000 ± 27700	58 ± 6	31 ± 5	8 ± 2	2 ± 1
Pb	84 ± 21	34 ± 6	25 ± 4	14 ± 4	28 ± 6
Na	52100 ± 16000	18 ± 13	15 ± 11	18 ± 13	49 ± 22
Sr	69 ± 23	36 ± 9	25 ± 8	12 ± 4	27 ± 14
La	6 ± 2	35 ± 5	29 ± 5	20 ± 3	16 ± 6
Ce	20 ± 5	30 ± 3	24 ± 5	16 ± 2	30 ± 7
Al	21000 ± 5510	28 ± 7	26 ± 6	22 ± 5	24 ± 12
Ca	37000 ± 10200	32 ± 9	20 ± 5	17 ± 5	30 ± 13
K	6110 ± 1570	24 ± 7	21 ± 5	19 ± 6	36 ± 12
Mg	9290 ± 2350	30 ± 9	25 ± 6	21 ± 6	25 ± 11
Ga	6,3 ± 1	31 ± 6	26 ± 4	19 ± 4	25 ± 9
S	6170 ± 1130	17 ± 6	17 ± 4	14 ± 4	51 ± 9
Sm	2 ± 1	26 ± 5	23 ± 5	18 ± 4	32 ± 8
Gd	6 ± 1	31 ± 6	20 ± 4	17 ± 3	41 ± 8
Rb	14 ± 4	28 ± 8	23 ± 7	17 ± 4	33 ± 15
Cd	4,9 ± 1	24 ± 4	21 ± 6	16 ± 7	40 ± 13
Ti	475 ± 142	46 ± 10	28 ± 6	13 ± 3	13 ± 9
Co	11 ± 2	43 ± 6	29 ± 4	15 ± 4	12 ± 4
Y	17 ± 5	25 ± 3	23 ± 4	20 ± 4	32 ± 7
Mo	540 ± 180	39 ± 10	29 ± 5	17 ± 4	16 ± 11
Nd	5 ± 2	33 ± 5	28 ± 6	19 ± 3	20 ± 9
Dy	2 ± 1	21 ± 4	21 ± 3	19 ± 4	39 ± 6

Er	4 ± 2	18 ± 5	18 ± 5	15 ± 8	49 ± 16
Yb	3 ± 1	34 ± 9	3 ± 8	26 ± 10	7,6 ± 18
U	5 ± 2	29 ± 5	29 ± 4	27 ± 5	16 ± 11
Σ PAH	537 ± 176	2 ± 1	5 ± 3	10 ± 4	84 ± 6
Naphthalene	1 ± 1	15 ± 23	12 ± 16	22 ± 23	51 ± 31
Acenaphthylene	0,3 ± 0,2	7 ± 9	8 ± 10	9 ± 9	77 ± 19
Acenaphthene	0,2 ± 0,1	13 ± 21	25 ± 29	26 ± 30	36 ± 21
Fluorene	2 ± 1	5 ± 10	4 ± 4	4 ± 3	87 ± 13
Phenanthrene	21 ± 10	5 ± 5	8 ± 7	15 ± 6,0	72 ± 14
Anthracene	4 ± 3	1 ± 2	5 ± 7	8 ± 9	86 ± 15
ΣDimethylfluorenes	8 ± 3	2 ± 1	4 ± 2	6 ± 2	89 ± 4
ΣMethylphenanthrenes	45 ± 22	3 ± 4	7 ± 7	11 ± 6	79 ± 13
ΣDimethylphenanthrenes	98 ± 37	2 ± 1	5 ± 4	14 ± 11	79 ± 12
Fluoranthene	48 ± 12	2 ± 1	7 ± 4	15 ± 3	77 ± 7
Acephenanthrylene	20 ± 10	1 ± 2	6 ± 9	10 ± 13	83 ± 22
Pyrene	42 ± 16	3 ± 3	9 ± 6	19 ± 7	69 ± 12
ΣTrimethylphenanthrenes	58 ± 20	1 ± 1	3 ± 3	7 ± 2	89 ± 4
ΣMethylpyrenes	33 ± 14	1 ± 0,4	3 ± 2	7 ± 2	89 ± 4
Retene	2 ± 1	4 ± 3	5 ± 7	10 ± 5	80 ± 12
ΣBenzo[ghi]fluoranthene + Acepyrene	34 ± 13	1 ± 1	3 ± 3	8 ± 5	88 ± 8
Benzo[a]anthracene	18 ± 5	1 ± 1	2 ± 1	5 ± 1	92 ± 2
Chrysene	19 ± 7	1 ± 1	3 ± 2	8 ± 4	88 ± 5
Benzo[b]fluoranthene	32 ± 9	1 ± 0,3	2 ± 1	4 ± 1	93 ± 2
Benzo[k]fluoranthene	5 ± 2	1 ± 0,3	3 ± 2	6 ± 2	91 ± 3
Benzo[e]pyrene	13 ± 3	3 ± 3	3 ± 1	6 ± 2	89 ± 5
Benzo[a]pyrene	12 ± 4	2 ± 5	2 ± 1	5 ± 2	91 ± 5
Perylene	3 ± 1	4 ± 4	5 ± 3	7 ± 2	84 ± 7
Indeno[1,2,3-cd]fluoranthene	2 ± 1	2 ± 5	3 ± 7	4 ± 7	90 ± 19
Indeno[1,2,3-cd]pyrene	5 ± 3	0,2 ± 0,2	0,6 ± 0,6	2 ± 3	97 ± 3,2
Dibenzo[a,h]anthracene	0,2 ± 0,2	1 ± 1,	1 ± 2	2 ± 1	96 ± 4
Benzo[ghi]perylene	10 ± 4	0,05 ± 0,1	0,30 ± 0,60	3 ± 4	97 ± 4
Coronene	2 ± 1	0,0010 ± 0,0040	2 ± 3	8 ± 4	90 ± 4



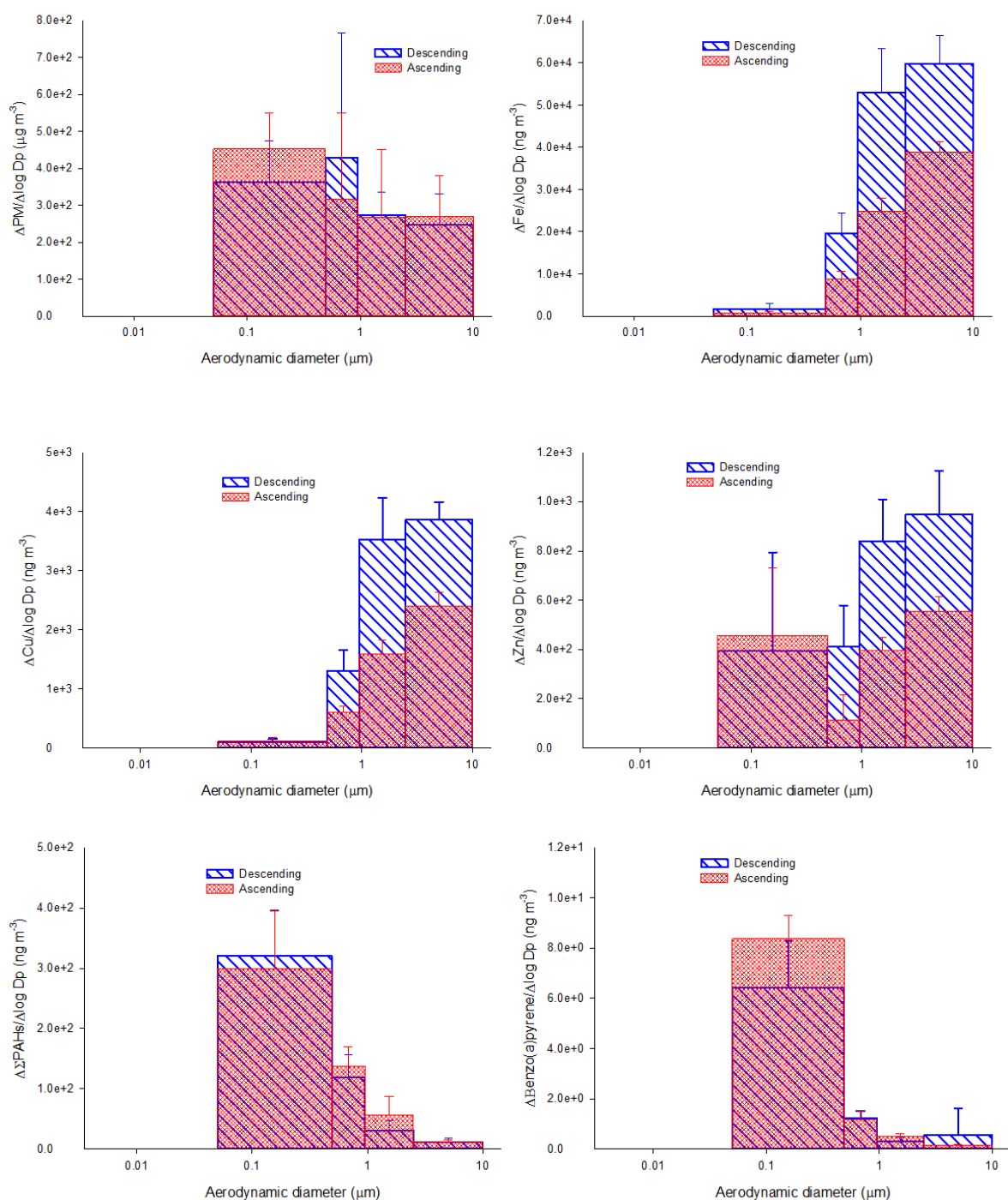


Figura A1. Distribuição por tamanho (com desvios-padrão) da média do PM, Cu, Fe, Zn, Ba, Mn, Al, La, Σ PAHs e benzo(a)pireno, para os sentidos descendentes e ascendentes.

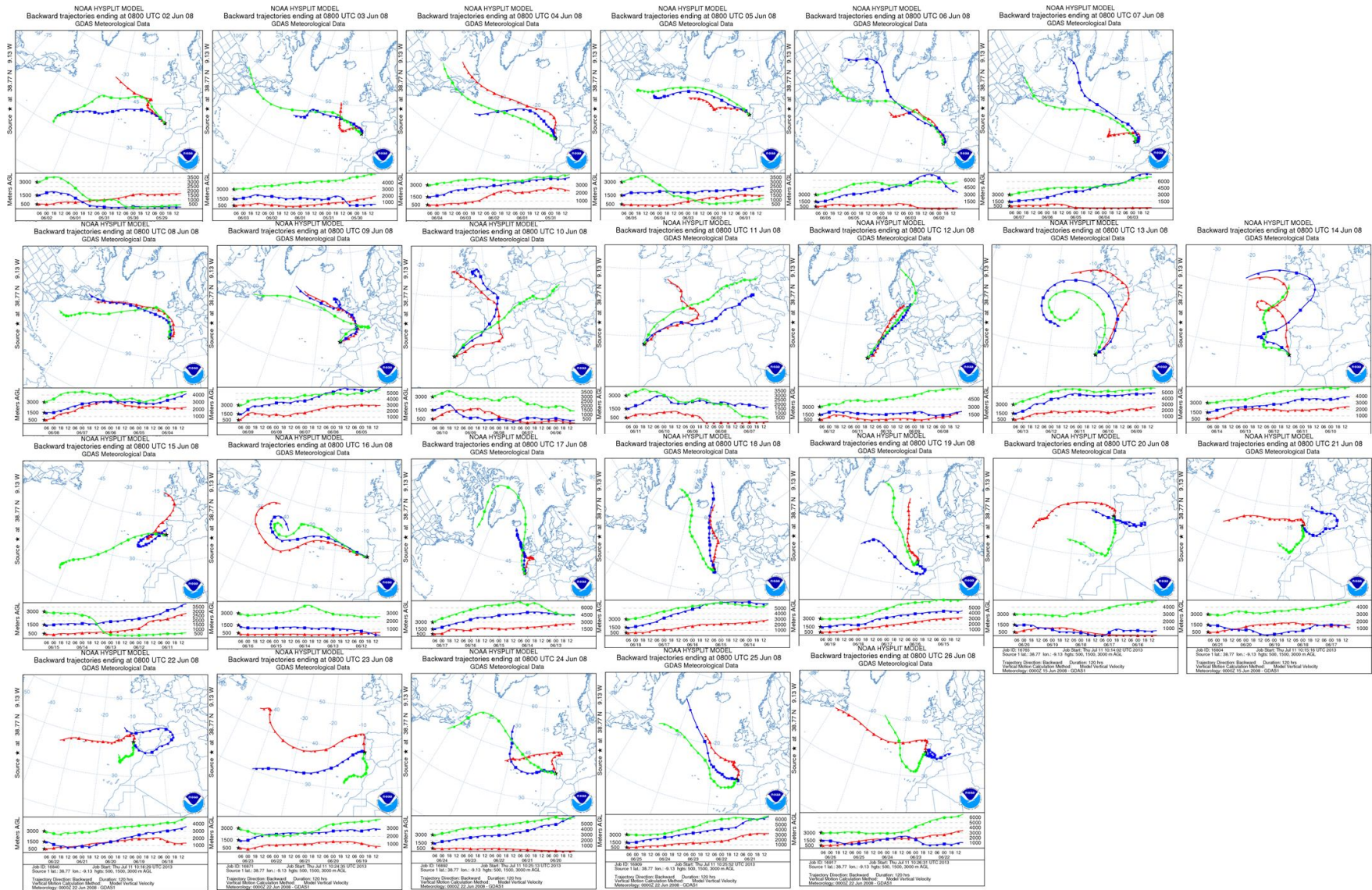


Figura A2. Retro trajetórias obtidas em Lisboa para o período de amostragem de verão.

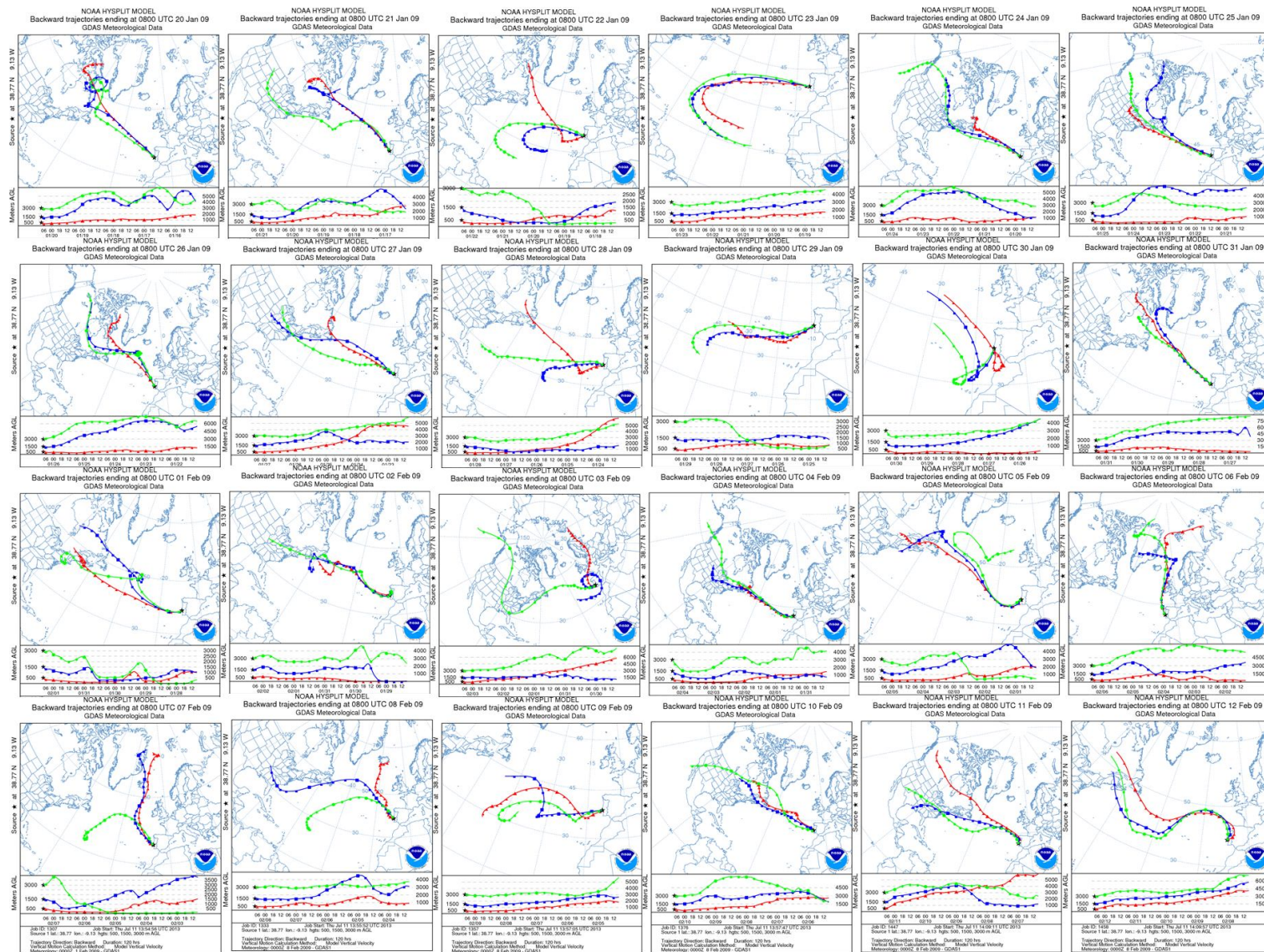


Figura A3. Retro trajetórias obtidas em Lisboa para o período de amostragem de inverno.